

10/269365  
JC12 Rec'd PCT/PTO 27 FEB 2002

DOCKET NO.: 219413US0XPCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Herve CHOLLET, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/FR00/02374

INTERNATIONAL FILING DATE: August 25, 2000

FOR: METHOD AND INSTALLATION FOR REMOVAL OF METAL CATIONS FROM A LIQUID BY RESINS WITH POLYAZACYCLOALKANES GRAFTED ON A SUPPORT

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
France	99 10861	27 August 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/FR00/02374. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 1/97)

REGISTRATION NUMBER 24,618  
  
Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423



FS  
2346



PCT/FR00/02574  
10-069865  
REC'D 26 SEP 2000  
WIPO PCT

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **29 JUIN 2000**

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**DOCUMENT DE PRIORITÉ  
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)**





# BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

**cerfa**  
N° 55-1328

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **27 AOÛT 1999**  
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **9910861**  
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **75 INPI PARIS**  
DATE DE DÉPÔT **27 Août 1999**

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  
  
BREVATOME  
3, rue du Docteur Lancereaux  
75008 PARIS

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle  
 brevet d'invention  demande divisionnaire  
 certificat d'utilité  transformation d'une demande de brevet européen  
 demande initiale

n° du pouvoir permanent 7068 du 12.06.98  
références du correspondant B 13276-37PA  
téléphone 01 53 83 94 00

Établissement du rapport de recherche  différé  immédiat  
Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance  oui  non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)  
**PROCEDE ET INSTALLATION D'ELIMINATION DES CATIONS METALLIQUES D'UN LIQUIDE PAR DES RESINES DE POLYAZACYCLOALCANES GREFFES SUR UN SUPPORT.**

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN code APE-NAF  
Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination  
**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE  
Etablissement public de Caractère Scientifique,  
Technique et Industriel**  
Forme juridique  
  
Nationalité (s) Française  
Adresse (s) complète (s) 31,33 rue de La Fédération 75752 PARIS 15ème Pays France

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs  oui  non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES  requise pour la 1ère fois  requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande
----------------	--------	---------------	----------------------

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
(nom et qualité du signataire)  
**P. AUDIER**  
**422-5/S002**

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

n°78-17 du 6 Janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libellés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



# BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR  
(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cédex 08  
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

**B 13276.3/PA**

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

99 10861

TITRE DE L'INVENTION :

**PROCEDE ET INSTALLATION D'ELIMINATION DES CATIONS METALLIQUES  
D'UN LIQUIDE PAR DES RESINES DE POLYAZACYCLOALCANES GREFFES  
SUR UN SUPPORT.**

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

**P. AUDIER  
c/o BREVATOME  
3 rue du Docteur Lancereaux  
75008 PARIS**

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

**Hervé CHOLLET**

**Résidence les Jardins de Nicolas  
3 A, rue Robert Delaunay  
21000 DIJON**

**Jean-Louis BABOUHOT**

**8, rue sur Le val  
21121 FONTAINE LES DIJON**

**Frédéric BARBETTE**

**4 rue du Four  
52190 VAUX-SOUS-AUBIGNY**

**Roger GUILARD**

**48 rue du Cottage  
21121 FONTAINE LES DIJON**

**FRANCE**

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

**PARIS LE 27 AOUT 1999**

**P. AUDIER  
422-5/S002**

**DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS**

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDEICATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
n 63			RM	29/2/2000	6 S - 0 9 MARS 2000

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

PROCEDE ET INSTALLATION D'ELIMINATION  
DES CATIONS METALLIQUES D'UN LIQUIDE  
PAR DES RESINES DE POLYAZACYCLOALCANES  
GREFFES SUR UN SUPPORT

5

DESCRIPTION

L'invention concerne un procédé et une installation d'élimination des cations métalliques d'un liquide utilisant des résines échangeuses d'ions chélatantes constituées d'un polyazacycloalcane greffé sur un support.

Lesdits cations métalliques peuvent être des métaux lourds, tels que le cuivre, le zinc, le tantale ou l'or, et sont plus particulièrement des cations d'éléments radioactifs de la famille des actinides ou des lanthanides et la présente invention s'applique ainsi, plus particulièrement, à la décontamination totale des effluents aqueux contaminés alpha.

Afin de limiter strictement la production de déchets nucléaires et de préserver l'environnement, les effluents des usines de retraitement du combustible irradié, ainsi que les effluents des centres de recherche nucléaire doivent respecter des normes de rejet relatives aux effluents liquides, qui sont de plus en plus draconiennes.

Ainsi, par exemple, le centre du CEA (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) de VALDUC doit respecter les normes de rejets suivantes, pour ce qui concerne les effluents liquides :



L'activité de l'effluent doit être nulle ; les limites de détection des techniques d'analyses radiologiques étant de 2 Bq/m<sup>3</sup>.

Les rejets sous forme liquide sont interdits, seule l'évaporation des effluents peut donc être envisagée.

Le cycle de traitement actuel des effluents du centre de VALDUC comporte plusieurs étapes selon le niveau d'activité radiologique des effluents. On distingue des effluents de forte activité et des effluents de faible activité. En fonction de son activité, chaque effluent va rejoindre un lieu de traitement différent.

Les effluents de forte activité subissent une réaction de précipitation-floculation qui est suivie d'une filtration. Les boues de filtration sont envoyées au stockage, alors qu'une partie des filtrats dont la charge en sels est supérieure à 80 kg/m<sup>3</sup> est « surconcentrée ». Les distillats obtenus en réalisant cette « surconcentration » vont rejoindre le circuit de traitement des effluents de faible activité, alors que les « surconcentrats » sont stockés. Les boues de filtration et « surconcentrats » sont enrobés dans du béton et évacués pour stockage définitif.

Les effluents de faible activité, ainsi que les filtrats dont la charge en sels est inférieure à 80 kg/m<sup>3</sup> et les distillats issus des effluents de forte activité vont subir une évaporation sous pression réduite dans un évaporateur industriel, c'est-à-dire une colonne à plateaux, dans laquelle on réalise une distillation sous pression réduite. On parvient, grâce

à cette technique, à appauvrir des effluents à faible contamination  $\alpha$ , c'est-à-dire, par exemple, pour le centre du CEA (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) de VALDUC, des effluents ayant une contamination

5 inférieure à  $1,5 \cdot 10^7$  Bq/m<sup>3</sup> en éléments  $\alpha$  et inférieure à 50 g/l en charge saline.

On obtient, à l'issue de l'évaporation, d'une part, un concentrat contenant la quasi-totalité de l'activité  $\alpha$  et une charge saline de l'ordre de

10 300 g/l. Ce concentrat est mélangé aux effluents de forte activité sur le lieu du stockage, afin d'être traité et conditionné ultérieurement, par exemple, dans du béton. On obtient, d'autre part, des évaporats qui

15 constituent 90 % de la phase aqueuse des effluents traités, jusqu'à une activité de 300 à 500 Bq/m<sup>3</sup>, et qui doivent subir un traitement ultime de microfiltration pour diminuer l'activité résiduelle en

20 dessous des normes de rejet indiquées ci-dessus : à savoir, activité nulle et interdiction des rejets liquides. Si ces normes ne sont pas respectées, alors les effluents incriminés sont réinjectés dans le

25 circuit de traitement.

La décontamination ultime, réalisée par microfiltration, engendre des déchets et ne permet pas

25 de traiter tous les radioéléments en une seule étape, en effet, cette technique ne sépare que les particules solides et ne permet pas l'élimination des métaux présents dans la fraction soluble de l'effluent.

Il serait donc intéressant de disposer d'un

30 procédé permettant la décontamination ultime à l'issue

de l'étape d'évaporation, c'est-à-dire le traitement des évaporats issus de la tour d'évaporation industrielle en vue d'éliminer les dernières traces en éléments émetteurs  $\alpha$ , ce procédé ne présentant pas les  
5 inconvénients du traitement par microfiltration.

Par ailleurs, il serait également intéressant de mettre au point un procédé permettant de traiter les effluents en amont de l'évaporateur industriel. En effet, le traitement par évaporation ne permet pas  
10 d'atteindre directement une activité nulle, ce qui nécessite précisément le traitement ultime décrit plus haut, et cette technique d'évaporation est lourde à mettre en œuvre et relativement coûteuse en énergie. Il serait donc utile de remplacer éventuellement la tour  
15 d'évaporation, tout en obtenant des effluents dont l'activité est conforme aux normes ci-dessus.

L'extraction des métaux lourds, des actinides et notamment de l'uranium, du plutonium et de l'américium a donné lieu à un grand nombre de  
20 recherches. Des dérivés « éthers-couronnes » non solubles dans l'eau et fixés sur de la silice ont été utilisés dans des procédés d'extraction pour extraire notamment le plomb, voir, par exemple, le brevet US-A-4 943 375. De même, ces dérivés d'éthers-couronnes  
25 ont également été mis en œuvre dans un procédé d'adsorption sur résine, voir, par exemple, la demande de brevet EP-A-0 433 175. Ce procédé permet de récupérer une partie du plutonium à partir de solutions concentrées de produits de fission ou d'effluents des  
30 installations de retraitement. Toutefois, un tel

procédé ne permet pas d'aboutir aux valeurs des normes de rejet recherchées.

Afin de remédier à ces problèmes, le document FR-A-2 725 552 propose un procédé de décontamination partielle  $\alpha$  d'un effluent aqueux contenant au moins un élément polluant choisi parmi le cuivre, le zinc, le tantale, l'or, les actinides ou les lanthanides. Ce procédé consiste à mettre en contact ledit effluent aqueux avec un gel de silice et à séparer ledit effluent gazeux décontaminé et le gel de silice ayant fixé au moins l'un desdits éléments polluants ; l'effluent à traiter ayant un pH supérieur ou égal à 3.

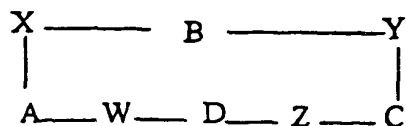
Ce procédé permet de réaliser une décontamination efficace, mais seulement très partielle, des éléments polluants. Très peu d'indications relatives au mode opératoire sont données, notamment en ce qui concerne un éventuel conditionnement préalable de la résine.

Le recours à des agents complexants et également une voie intéressante pour apporter une solution au traitement ultime de décontamination des effluents de faible activité issus des tours d'évaporation et/ou pour remplacer ces tours.

On connaît déjà, d'après l'art antérieur, des composés macrocycliques ayant d'excellentes propriétés complexantes vis-à-vis des cations, des anions ou même des molécules neutres. Ainsi, le document FR-2 643 370 décrit des dérivés de formule générale suivante :

30

5



dans laquelle A, B, C et D peuvent représenter  $-(CH_2)_x-$ , x étant compris entre 1 et 4 et W, X, Y et Z peuvent représenter  $=N-(CH_2)_y-COR$ , y étant compris entre 1 et 4 et R représentant un groupe OH,  $NH_2$  ou  $OR'$ . Ces dérivés peuvent être utilisés comme complexants d'éléments métalliques et sous forme complexée comme pièges à oxygène.

Toutefois, ces dérivés macrocycliques sont généralement très solubles dans l'eau. De ce fait, l'utilisation, la récupération et la régénération de ces dérivés en solution ne sont pas très aisées. Pour ces raisons, plusieurs modes de fixation ont été développés pour greffer ces dérivés macrocycliques sur des supports organiques ou inorganiques non aquasolubles. Ainsi, le brevet US-4 943 375 divulgue un macrocycle greffé sur de la silice, utilisable dans une colonne de séparation pour piéger un ion donné présent dans une solution de plusieurs ions.

La demande de brevet FR-2 613 718 décrit des tétramines cycliques greffées sur un polymère et susceptibles d'être utilisées pour l'extraction sélective et/ou le dosage des ions des métaux de transition et des métaux lourds. Toutefois, ces

macrocycles greffés présentent l'inconvénient de ne pas être sélectifs d'un type particulier de métaux.

Dans le domaine du nucléaire, la demande de brevet EP-0 347 315 décrit un procédé pour séparer, au  
5 moyen d'éthers-couronnes, l'uranium et le plutonium présents dans un milieu aqueux provenant du retraitement des combustibles nucléaires irradiés. L'éther-couronne peut être le DCH 18C6, le DCH 24C8 ou le DB 18C6.

10 Enfin, le document WO-A-96 11056 concerne des polyazacycloalcanes substitués greffés sur un support, tel que de la silice et leur utilisation pour l'élimination de cations métalliques d'un liquide, en particulier des cations de métaux de transition, de  
15 métaux lourds, de métaux du groupe IIIa, des lanthanides ou des actinides.

Toutefois, la décontamination obtenue par le procédé de ce document, mettant en œuvre de tels agents complexants, est encore insuffisante et ne satisfait  
20 pas aux normes mentionnées plus haut, et ne permet pas, en particulier, la suppression de la microfiltration ultime.

Il ressort de ce qui précède qu'il existe un besoin non satisfait pour un procédé et une  
25 installation, mettant en jeu des agents complexants, peu coûteux et efficace, qui permettent notamment le traitement des évaporats des tours d'évaporation industrielle, afin d'éliminer totalement les dernières traces en éléments émetteurs  $\alpha$  et/ou qui assure le  
30 traitement des effluents en amont de la tour d'évaporation industrielle, afin de pouvoir remplacer

cette tour tout en obtenant des effluents présentant les activités conformes aux normes de rejet indiqués plus haut.

Il existe encore un besoin pour un procédé  
5 qui réponde intégralement à ces exigences, en terme de décontamination, en un nombre limité d'étapes, sans impliquer de traitement ultime, par exemple, par microfiltration.

Le but de la présente invention est de  
10 fournir un procédé et une installation d'élimination des cations métalliques d'un fluide, plus précisément, un procédé de décontamination qui satisfait aux besoins indiqués ci-dessus.

Le but de la présente invention est, en  
15 outre, de fournir un procédé et un dispositif d'élimination des cations métalliques d'un fluide qui ne présente pas les inconvénients, limitations, défauts et désavantages des procédés et dispositifs de l'art antérieur et qui résolve les problèmes de l'art  
20 antérieur.

Ce but et d'autres encore sont atteints,  
conformément à la présente invention par un procédé d'élimination des cations métalliques contenus dans un liquide, dans lequel ledit liquide est mis en contact,  
25 à une température supérieure ou égale à 60°C, avec une résine échangeuse d'ions chélatante constituée d'un polyazocycloalcane greffé sur un support solide, ladite résine ayant été conditionnée préalablement à ladite mise en contact, à un pH de 4 à 6.

30 Selon l'invention, il a été constaté, de manière surprenante, que le fait d'opérer la mise en

contact dans la plage spécifique de températures, indiquée plus haut, et, en outre, de réaliser ladite mise en contact après avoir préalablement conditionné ladite résine à un pH spécifique permettait d'obtenir  
5 des capacités de fixation et une sélectivité vis-à-vis des actinides considérablement améliorées.

Parmi les nombreux paramètres régissant le processus de fixation des cations et influençant la capacité des résines, il ne découlait pas, de manière  
10 évidente, que c'était précisément la température de mise en contact, ainsi que le pH de conditionnement qui avaient une influence décisive sur leur capacité.

Cette constatation va à l'encontre de ce qui est couramment admis dans ce domaine de la technique,  
15 où il est connu qu'un tel conditionnement n'a que peu ou pas d'effet sur les gels de silice classique, ou les résines de type AMBERLITE®.

En outre, il était encore moins prévisible que le fait de se placer dans des plages spécifiques de  
20 ces deux paramètres spécifiques amènerait une amélioration surprenante de la capacité des résines. Cette capacité étant, en outre, combinée avec une très grande sélectivité vis-à-vis notamment des actinides.

Autrement dit, l'invention provient d'une  
25 sélection de deux paramètres parmi une infinité de paramètres, puis de la sélection de plages étroites de valeurs de ces deux paramètres et enfin de la combinaison de ces plages spécifiques de ces paramètres spécifiques.

30 Il est à noter que ce pH de conditionnement ne doit pas être confondu avec le pH, auquel est



effectué la mise en contact, le procédé selon l'invention permet, en effet, de traiter des liquides dans une large gamme de pH, aussi bien acides ou très acides que basiques ou très basiques, indépendants de la plage de pH spécifique à laquelle a eu lieu le conditionnement. Autrement dit, même si le conditionnement est réalisé dans la plage de pH ci-dessus, un tel conditionnement ne limite pas le traitement à des liquides de pH spécifiques, on pourra, par exemple, par le procédé de l'invention, traiter tous les types d'effluents ayant un pH de 5 à 9, tels que les effluents à pH 7 en provenance de la tour d'évaporation.

De préférence, selon l'invention, la mise en contact est réalisée à une température allant de 60°C jusqu'à une température inférieure à la température d'ébullition du liquide à la pression régnant lors de la mise en contact, de préférence encore la mise en contact est réalisée à une température de 60 à 80°C et le pH de conditionnement de la résine est de 4 à 5, on obtient pour ces plages les meilleures capacité et sélectivité.

Le conditionnement (ou reconditionnement) de la résine est généralement réalisé en mettant en contact ladite résine avec une solution tampon, par exemple, une solution tampon aqueuse dont le pH se situe dans la plage citée ci-dessus, par exemple 4,7. A titre d'exemple de solution tampon, on peut citer un tampon type acide acétique - acétate de sodium ; cette mise en contact avec la solution tampon peut être éventuellement précédée et/ou suivie d'un rinçage de la

résine avec le solvant majoritaire du liquide à traiter, par exemple avec de l'eau distillée.

Avantageusement, selon l'invention, le procédé est réalisé en continu, ladite résine étant placée dans au moins une colonne traversée par un courant du liquide à traiter.

Le procédé selon l'invention peut mettre en œuvre de 1 à plusieurs, par exemple, 5 ou 10 colonnes de résine.

La mise en œuvre des résines dans des colonnes rend le procédé selon l'invention aisé à mettre en œuvre, efficace et peu coûteux.

Le conditionnement de la résine se fait alors simplement en faisant traverser la colonne par la solution tampon dans le sens de circulation du liquide à traiter (en général de bas en haut).

Le procédé selon l'invention comprend, en outre et de préférence, une étape de régénération de ladite résine lorsque celle-ci est saturée par les métaux fixés, afin de récupérer ces derniers.

De préférence, ladite régénération est réalisée en faisant traverser la ou les colonnes dans le sens inverse (en général de haut en bas) du sens de circulation (en général de bas en haut) du liquide à traiter par une solution de régénération.

De préférence, cette solution de régénération est choisie parmi les solutions acides, ayant pH de 1 à 3, par exemple, un pH voisin de 2, par exemple, les solutions d'acide nitrique, ayant, par exemple, une concentration de 1 à 3 mol./l.

Ladite solution de régénération contenant les métaux initialement fixés sur la résine peut être ensuite traitée, à l'issue de l'étape de régénération, pour récupérer les métaux, qui peuvent avoir une forte  
5 valeur ajoutée.

Ce traitement de la solution de régénération peut, par exemple, être celui décrit précédemment pour les effluents dits de forte activité.

La capacité de régénération des résines  
10 mentionnées ci-dessus, avait certes déjà été démontrée en mode statique, il est toutefois surprenant qu'une capacité de régénération importante puisse être également obtenue en mode dynamique. Cette capacité de régénération permet de mettre en œuvre les résines dans  
15 un procédé industriel de décontamination, dans lequel il est nécessaire de pouvoir récupérer les métaux fixés sur la résine, afin de réutiliser le matériau plusieurs fois de suite.

Du fait que les résines, mises en œuvre  
20 dans le procédé selon l'invention, sont facilement régénérées, le reconditionnement d'une quantité importante de déchets est toutefois évité.

Selon l'invention, et de préférence, le procédé d'élimination comprend une étape préalable de  
25 traitement du liquide par mise en contact avec un échangeur d'ions connu choisi parmi les résines chélatantes du commerce telles que les résines de type polyacrylate, comme les résines connus sous le nom d'AMBERLITE®, par exemple, ou un adsorbant organique ou  
30 minéral connu, par exemple la silice, de préférence,

cet adsorbant est choisi parmi les gels de silice, tels que le gel KIESELGEL® (MERCK®).

Un tel traitement est sensiblement analogue au traitement décrit dans le document FR-A-2 725 552 et  
5 les adsorbants utilisés sont généralement analogues à ceux décrits dans ce document.

Un tel traitement permet d'accroître l'efficacité de la séparation vis-à-vis de certains métaux, tels que les métaux alcalino-terreux et les  
10 métaux de transition. Il permet une épuration partielle du liquide et une préfiltration du liquide et une saturation moins rapide de la résine polyazacycloalcane fixée sur un support. Ce traitement préalable est, de préférence, également réalisé en continu, ledit  
15 échangeur d'ions ou ledit adsorbant étant placé dans au moins une colonne traversée par un courant de liquide à traiter, et positionnée(s) en amont de ladite colonne remplie de résine.

De la même manière que la résine, cet  
20 échangeur d'ions ou cet adsorbant peut être, en outre, également régénéré lorsqu'il est saturé par les métaux fixés. De préférence, cette régénération a lieu dans les mêmes conditions que la régénération de la résine et simultanément à celle-ci et avec la même solution de  
25 régénération.

Lesdits cations de métaux à éliminer contenus dans le fluide sont de préférence des cations de métaux choisis parmi les métaux de transition, les métaux lourds, les métaux du groupe IIIA du tableau  
30 périodique, les lanthanides, les actinides, les métaux alcalino-terreux. Précisément dans la configuration à

(au moins) deux colonnes, les métaux lourds et les lanthanides et actinides sont fixés sélectivement par la deuxième colonne, et les alcalins et alcalino-terreux par la première colonne, ce qui  
5 préserve la deuxième colonne de résine.

En particulier, ces cations sont choisis parmi les cations de U, Pu, Am, Ce, Eu, Al, Gd, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, B, Au, Hg, Pb, As, Ca, Sr, Mg, Be, Ba et Ra.

10 Le liquide traité par le procédé de l'invention peut être quelconque, mais il s'agit, de préférence, d'un liquide aqueux. Ce liquide peut être un effluent industriel, urbain, ou autre, il s'agit de préférence d'un effluent radioactif, par exemple, d'un  
15 effluent contaminé  $\alpha$ , de préférence, de faible activité, dans lequel lesdits cations sont des cations de radioéléments.

Cet effluent, de préférence, aqueux peut être issu d'une usine de retraitement de déchets  
20 nucléaires, d'un laboratoire nucléaire ou de toute autre installation, dans laquelle sont mises en œuvre des substances radioactives, de préférence, cet effluent est l'effluent aqueux de faible activité issu de l'évaporateur industriel de l'installation de  
25 traitement des effluents d'une installation nucléaire.

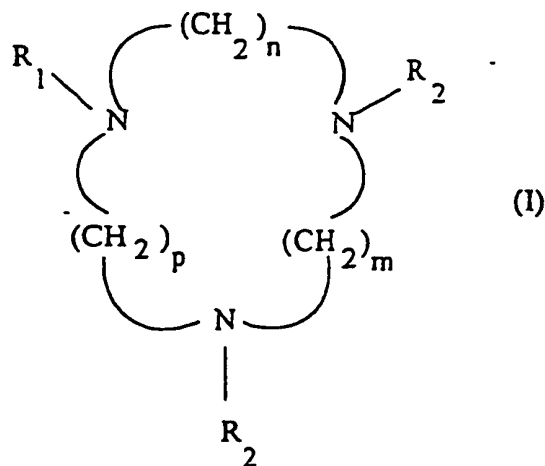
Le procédé selon l'invention peut, pour le traitement d'effluents de faible activité, remplacer l'étape existante faisant appel à un évaporateur industriel et à un traitement ultime par  
30 microfiltration car le procédé selon l'invention permet d'épurer directement tous les effluents de faible

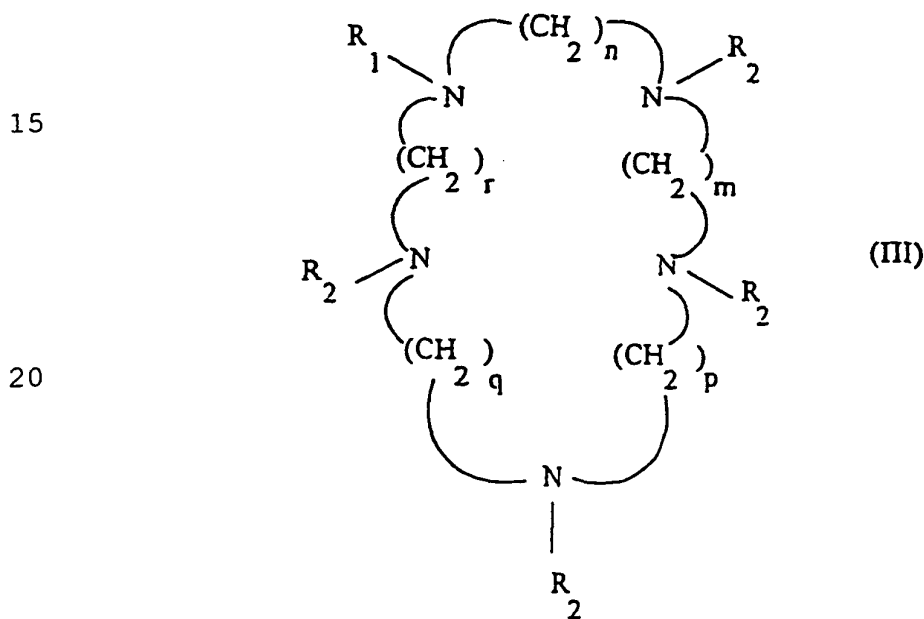
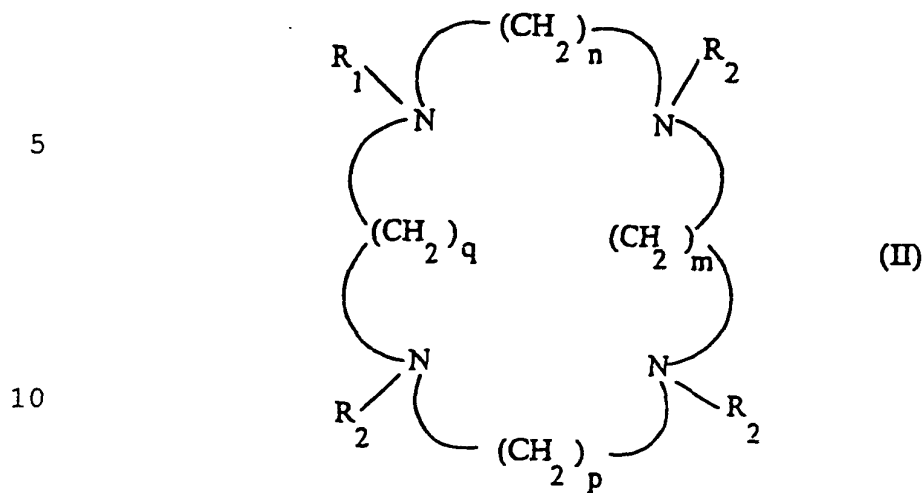
activité, sans autre traitement ultérieur, et d'atteindre une activité nulle. Ou bien le procédé selon l'invention peut intervenir, en aval de l'étape d'évaporation mettant en jeu un évaporateur industriel pour réaliser une décontamination ultime en une seule étape, et remplacer l'étape de microfiltration en assurant l'élimination des métaux présents dans la fraction soluble des effluents.

Ledit liquide peut être également un fluide biologique, tel que du sang, auquel cas, les cations éliminés seront, par exemple, le cuivre ou l'aluminium.

Il est à noter que la nature de la résine mise en œuvre peut être adaptée en fonction du ou des cations que l'on souhaite retenir et de l'effluent.

Les résines échangeuses d'ions chélatantes utilisées dans le procédé de l'invention et qui sont constituées d'un polyazacycloalcane greffé sur un support sont décrites pour la plupart dans le document WO-A-96 11056 et répondent à l'une des trois formules (I), (II) et (III) ci-dessous :





dans lesquelles  $n$ ,  $m$ ,  $p$ ,  $q$ ,  $r$  qui peuvent être identiques ou différents sont égaux à 2 ou 3,  $R_1$  est un support solide,  $R_2$  représente l'atome d'hydrogène ou le groupe  $(CH_2)_2-R_3$ ,  $R_3$  étant un groupement fonctionnel choisi dans le groupe constitué par  $COOH$ ,  $CONH_2$ ,  $CH_2OH$ ,

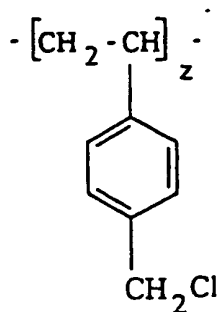
30

CN ou COOR<sub>4</sub>, R<sub>4</sub> représentant un groupe alkyle ou benzyle, ou R<sub>2</sub> représente le groupe -(CH<sub>2</sub>)-R<sub>5</sub>, R<sub>5</sub> représentant COOH ou PO<sub>3</sub>R<sub>6</sub>, R<sub>6</sub> représentant un groupe alkyle ou l'hydrogène.

5 Les gels de silice S, tels qu'utilisés dans l'invention (et qui peuvent aussi être utilisés dans le traitement préalable), sont définis, par exemple, dans KIRK-OTHMER ; Encyclopedia of Chemical Technology ; 3<sup>ème</sup> ed., vol. 20, p. 773-775.

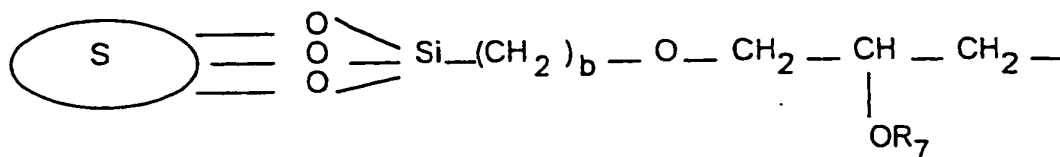
10 Le support solide peut être un polymère organique, réticulé ou non et en particulier un reste d'un polymère organique réticulé ou non, à terminaison halogénure d'alkyle ou chlorure d'alkyle, tel qu'un reste d'un polystyrène chloro-méthylé de formule :

15



20

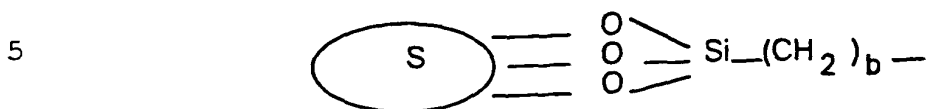
25 ou être un dérivé de la silice répondant à la formule :



30



ou à la formule :



S représentant un gel de silice, b étant compris entre  
10 1 et 4 et de préférence égal à 3 et R<sub>7</sub> étant un groupe  
alkyle ou un atome d'hydrogène.

On entend par reste d'un polymère organique  
réticulé ou non, à terminaison halogénure d'alkyle, un  
polymère dont le ou les halogènes ont été totalement ou  
15 partiellement substitués.

De préférence, la granulométrie du  
polystyrène chloro-méthylé et celle du support solide  
dérivé de la silice sont comprises entre 20 et  
400 mesh, ou mieux entre 20 et 70 mesh. Il s'agit de la  
20 granulométrie du polystyrène chloro-méthylé et non de  
la granulométrie du reste qui peut être différente.

De préférence, selon l'invention, tous les  
atomes d'azote des macrocycles sont substitués par des  
groupes esters identiques : acétates, propionate, etc.

25 Lorsque tous les atomes d'azote de ces  
différents macrocycles sont substitués par les mêmes  
groupes esters, tels que acétate, propionate, les  
macrocycles présentent de remarquables propriétés de  
complexants des métaux des séries des lanthanides et  
30 actinides et notamment de l'euporium et du gadolinium.  
Une analyse aux rayons X montre que la coordination de

l'atome métallique avec le macrocycle est réalisée par les atomes d'oxygène des groupements carboxylate alors que les macrocycles proches décrits par exemple dans l'article de SPIRLET et al., Inorg. Chem., 1984, 359 -  
5 363 ou dans l'article de DUBOST et al., C. R. Acad. Sci. Paris Ser. 2, 1991, 312, 349 - 354, l'atome métallique est coordonné à la fois aux atomes d'azote et d'oxygène. Ce résultat est imputable à la nature des groupes portés sur les atomes d'azote des macrocycles.  
10 De préférence, les macrocycles ou tous les substituants de l'azote sont des groupes esters, tels que propionate, acétate sont greffés sur un gel de silice.

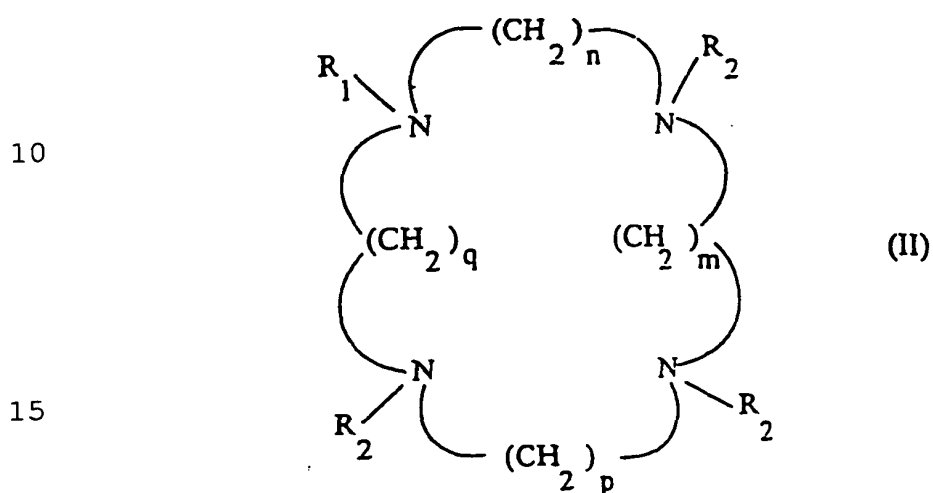
De même, la nature du support peut être adaptée en fonction de l'effluent traité : ainsi,  
15 lorsque le support solide est un gel de silice, le produit obtenu est d'un coût réduit, de manière surprenante, facilement régénérable par simple traitement à l'acide, même en mode dynamique, stable dans la plupart des solvants organiques et inertes  
20 vis-à-vis de nombreux produits chimiques.

En outre, ce produit peut être utilisé sous pression, en milieu comburant ou oxydant.

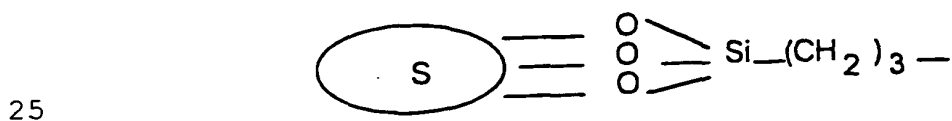
Lorsque le support solide est du type résine de MERRIFIELD (marque déposée), commercialisée  
25 par la Société ALDRICH, le produit obtenu est physiologiquement inerte et peut être utilisé comme complexant sélectif d'éléments sanguins, par exemple, pour l'élimination du cation  $\text{Cu}^{2+}$  dans un traitement de dialyse.

30 Dans la suite de la description, les noms des polyazacycloalcanes selon l'invention sont

présentés sous une forme abrégée à des fins de simplification. Plus précisément, les polyazacycloalcanes à quatre atomes d'azote sont référencés sous la forme "R<sub>1</sub>, une suite de chiffres, R<sub>2</sub>" et répondent à la formule générale :



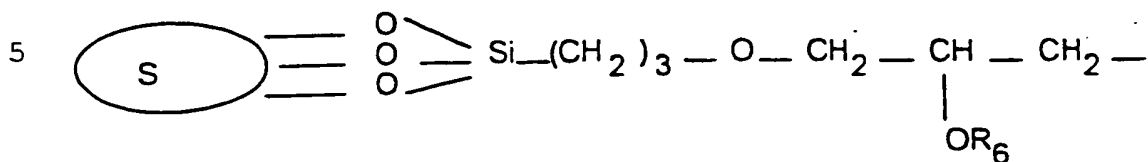
R<sub>1</sub> représentant le support Si, Si hydroxy ou Me, avec « Si » signifiant :



S = gel de silice

« Si hydroxy » signifiant :

30



10 S = gel de silice  
 et « Me » signifiant résine de Merrifield de formule :



R<sub>2</sub> représentant TrP, TrA ou TrMP  
 avec « Trp » signifiant : (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COOH  
 25 « TrA » signifiant : CH<sub>2</sub>-COOH  
 et « TrMP » signifiant : CH<sub>2</sub>-PO<sub>3</sub>H.

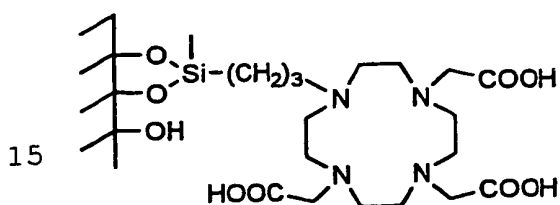
Lorsque aucune indication n'est précisée  
 pour R<sub>2</sub>, cela signifie que R<sub>2</sub> = H.

Lorsque la suite de chiffres est 2222 ou  
 30 3333, cela signifie que n, m, p et q sont tous égaux  
 respectivement à 2 ou à 3. Lorsque la suite de chiffre

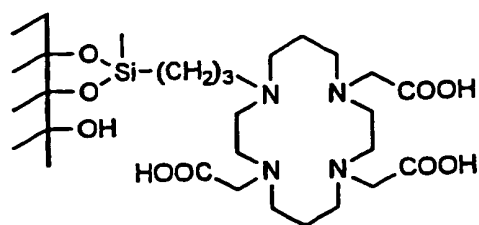
est 2323, cela signifie que n et p sont égaux à 2 et m et q sont égaux à 3 ou inversement que n et p sont égaux à 3 et m et q sont égaux à 2.

Les polyazacycloalcanes à 3 ou à 5 atomes d'azote sont référencés de façon similaire. Ainsi, la suite de chiffres 232 signifie que parmi n, m et p, deux de ces lettres représentent 2 et l'autre représente 3.

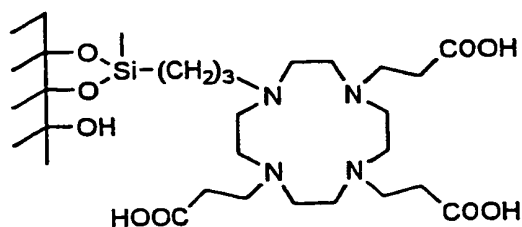
Ainsi, les résines préférées utilisées dans le procédé de l'invention sont les résines suivantes :



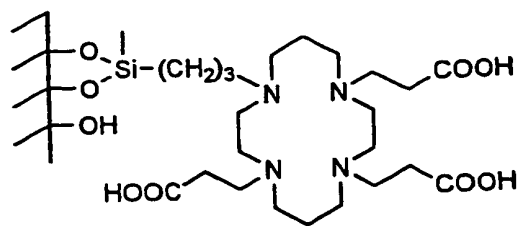
Si2222trA



Si2323trA



Si2222trPr



Si2323trPr

La Si<sub>2</sub>323trPr est la résine préférée.

Les résines mises en œuvre dans le procédé selon l'invention peuvent être préparées par tout procédé adéquat.

5                   Ainsi, les résines mises en œuvre dans le procédé selon l'invention peuvent être préparées par le procédé décrit dans le document WO-A-96 11056, auquel on fait ici intégralement et explicitement référence et dont le contenu est intégralement inclus dans la  
10 présente description.

Le procédé décrit dans ce document consiste à faire réagir la silice avec un bras espaceur, puis, par exemple, avec un polyazacycloalcane, tel qu'un tétraazamacrocycyle, et à réaliser ensuite la  
15 substitution des fonctions amines libres du macrocycyle (polyazacycloalcane) par des groupes comportant notamment une fonction acide carboxylique.

La quantité de macrocycyle greffé, suivant ce schéma de synthèse, est généralement d'environ 0,35  
20 à 0,40 mmol.g de matériau. Ce premier procédé que nous appellerons pour la suite « voie 1 » a montré, lors de sa mise en œuvre, que les étapes de la synthèse pouvaient être incomplètes.

En d'autres termes, cette voie de synthèse  
25 1 présente deux inconvénients majeurs : seulement 30 à 50 % des bras espaceurs greffés dans la première étape réagissent avec le macrocycyle. La quantité de macrocycyles greffés s'en trouve ainsi considérablement réduite et la présence résiduelle des fonctions n'ayant  
30 pas réagi peut s'avérer préjudiciable lors de la mise en œuvre d'un procédé, tel que celui de la présente

invention, utilisant les matériaux pour une application donnée.

La N-fonctionnalisation du macrocycle, par exemple, du tétraazamacrocycle greffé, dernière étape  
5 de la synthèse, n'est pas quantitative car seulement une à deux fonctions amine secondaire sur les trois disponibles réagissent avec le réactif.

En outre, il n'est pas exclu que certains macrocycles soient liés par deux atomes d'azote au gel  
10 de silice. Cette hétérogénéité nuit grandement à l'efficacité et à la sélectivité du gel de silice modifié.

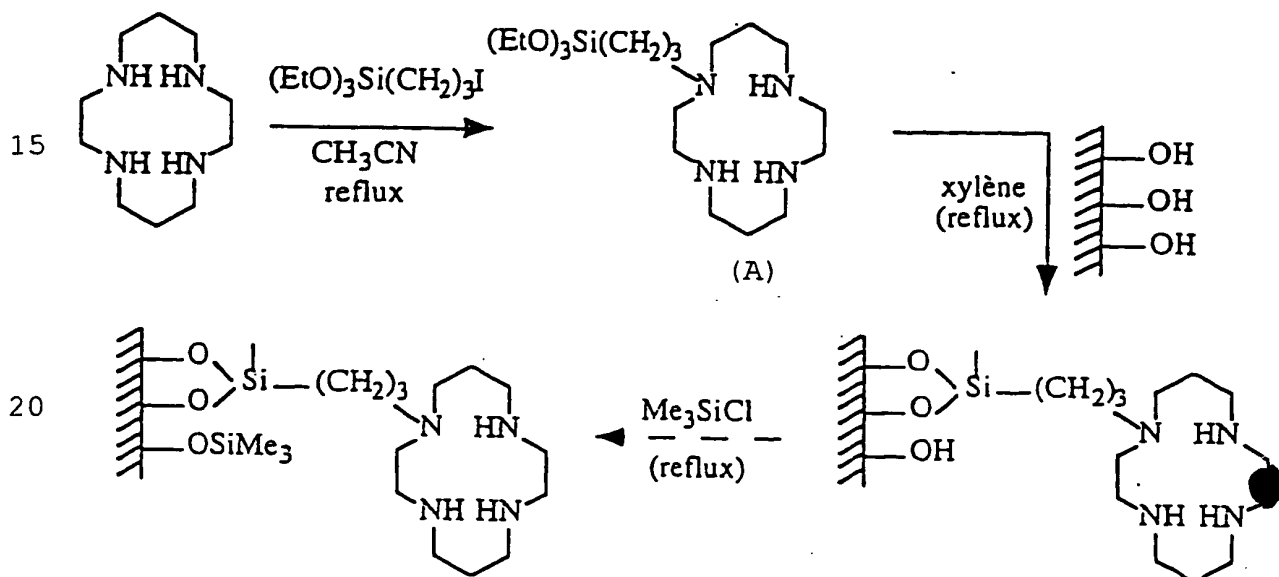
C'est la raison pour laquelle il est proposé un autre procédé de greffage pour la  
15 préparation des résines mises en œuvre dans le procédé de l'invention.

Ce procédé, dit procédé de la « voie 2 », diffère essentiellement du procédé de la « voie 1 » par le fait que l'on change l'ordre de chacune des étapes  
20 du greffage, en faisant, tout d'abord, réagir un macrocycle, polyazacycloalcane non substitué, tel que le cyclame ou le cyclène (et non la silice, comme dans le procédé de la « voie 1 ») avec un bras espaceur, puis en greffant ledit composé portant un bras espaceur  
25 sur la silice.

Eventuellement, et de préférence, ledit composé (polyazacycloalcane) portant un bras espaceur (composé A) est tout d'abord fonctionnalisé  
préalablement à son greffage sur la silice,  
30 c'est-à-dire que l'on synthétise un macrocycle

(polyazacycloalcane), par exemple, tétrasubstitué préalablement au greffage de celui-ci sur la silice.

Un exemple du procédé de la « voie 2 » sans fonctionnalisation préalable du composé portant le bras espaceur est donné ci-dessous, le composé de départ étant le cyclame et le bras espaceur répondant à la formule :



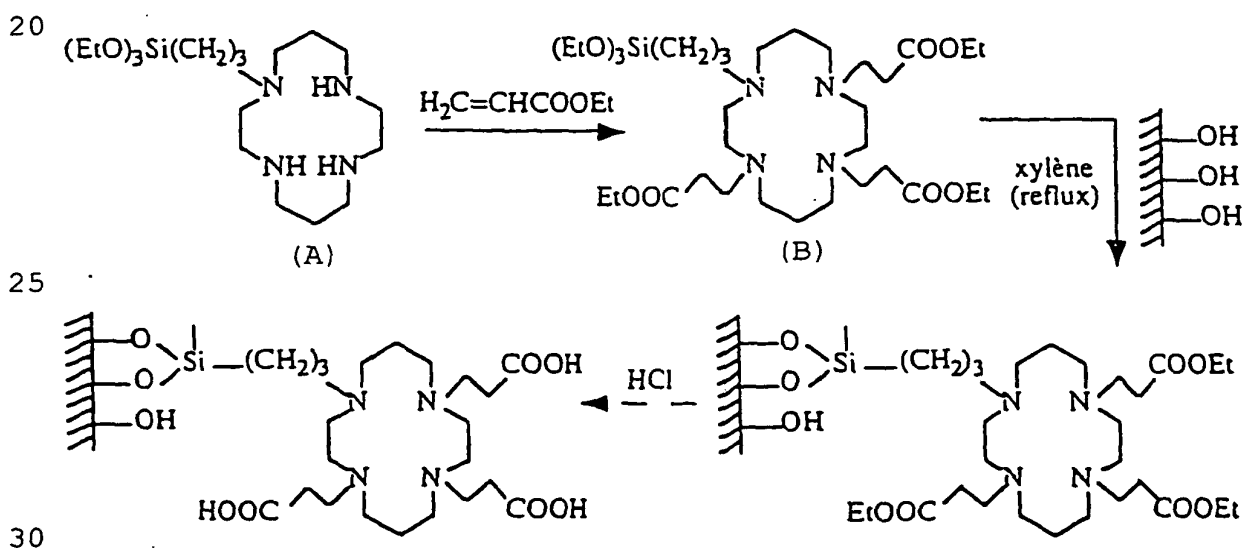
25

Dans ce schéma réactionnel, la dernière étape (flèche en pointillés) est facultative, elle permet de protéger les groupes silanols libres restant sur la silice.



L'iodopropyltriéthoxysilane est synthétisé simplement par action de NaI sur le chloropropyltriéthoxysilane commercial. L'iodopropyltriéthoxysilane en solution dans l'acétonitrile est alors ajouté goutte à goutte à une solution de cyclame dans l'acétonitrile au reflux en présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Le mélange réactionnel est maintenu au reflux pendant 24 h, le solvant est ensuite évaporé et du pentane est ajouté au résidu. Le cyclame en excès, insoluble, est filtré, le filtrat est concentré et le composé (A) est obtenu sans purification ultérieure avec un rendement de 50 %. Le greffage de (A) sur le gel de silice est réalisé au reflux du xylène pendant 4 jours. La quantité de macrocycles greffés est alors, par exemple, de 0,8 mmol.g de gel de silice modifié.

Le composé (A) peut être éventuellement fonctionnalisé, puis greffé ensuite suivant le schéma :



Le composé A est agité pendant 4 jours à température ambiante dans l'acrylate d'éthyle. Après évaporation de l'acrylate d'éthyle et plusieurs lavages au pentane, le produit B est obtenu quantitativement.

5 Le greffage de B sur le gel de silice est ensuite réalisé comme décrit plus haut. Le composé final est, selon la nomenclature utilisée dans la présente demande, la résine « Si2323trPr ».

La dernière étape de réaction avec HCl est  
10 toutefois facultative, le composé précédant à trois fonctions esters étant aussi susceptible d'être mis en œuvre dans le procédé selon l'invention.

Il est bien évident que le procédé décrit  
15 ci-dessus peut être appliqué à tout macrocycle de départ non substitué connu, à tout bras espaceur, à tout support comportant des sites actifs, silanols ou autre, et que la réaction de fonctionnalisation peut être toute réaction connue de l'homme du métier.

Ainsi, différents bras espaceurs (contenant  
20 des motifs aromatiques, des fonctions ester ou amide) peuvent être utilisés, de même, le réactif électrophile utilisé lors de la N-fonctionnalisation peut aussi varier, permettant l'accès à un large éventail de gels de silice présentant une efficacité et une sélectivité  
25 optimales.

Si on compare ce procédé à celui procédant  
par greffage du groupe espaceur sur le gel de silice, puis par fixation sur ce bras du ligand désiré, ce nouveau procédé permet généralement de doubler la  
30 quantité de tétraazamacrocycles greffés à la surface du gel de silice. On augmente ainsi, de manière

significative, le nombre de « sites actifs » par unité de surface et une amélioration considérable de l'efficacité du matériau en découle. Le deuxième avantage, plus important encore, est de pouvoir  
5 contrôler totalement la nature du ligand fixé, puisqu'il est synthétisé, isolé et caractérisé avant greffage.

Ce nouveau procédé de synthèse des ligands porteurs du bras espaceur ne nécessite pas de  
10 conditions expérimentales particulières et conduit avec des rendements convenables aux composés attendus sans purification ultérieure. En outre, cette synthèse est réalisée en une seule étape et non deux comme dans le procédé faisant intervenir l'hydrosilylation de  
15 l'alcène terminal. Enfin, la N-substitution de ces ligands est quantitative et permet le greffage de macrocycles totalement N-substitués.

En d'autres termes, le procédé de la « voie 2 » possède l'avantage de pouvoir préparer et  
20 caractériser le macrocycle tétrasubstitué par les techniques classiques de la chimie organique. Ce mode de greffage permet, d'une part, d'être certain que le macrocycle greffé est bien porteur, par exemple, de trois bras « acide carboxylique » (ces fonctions ont un  
25 rôle primordial dans la complexation des actinides) et, d'autre part, au moins de doubler la quantité de macrocycle greffée par unité de masse (voir tableau I).

Ainsi, les différentes quantités de macrocycles greffées pour diverses résines ont été  
30 déterminées par analyse élémentaire. Les résultats sont regroupés dans le tableau I, qui fait clairement

apparaître que les résines préparées par le procédé de la « voie 2 » ont une quantité de macrocycle greffée nettement supérieure à celle des résines préparées par le procédé de la « voie 1 ».

5

Tableau I

Quantités de macrocycles greffées pour les différents gels de silice modifiés

10

Résine	Quantité de macrocycles Greffée (mmol.g <sup>-1</sup> )
Si2222trA	0,24
Si2323trA	0,26
Si2222trPr	0,28
Si2323trPr (« voie 1 »)	0,32
Si2323trPr (« voie 2 »)	0,61

De manière générale, si la quantité de polyazacycloalcane greffé par unité de masse de support, grâce aux procédés des « voies 1 et 2 » est généralement de 0,1 à plusieurs mmol.g<sup>-1</sup>, de préférence cette quantité doit être la plus élevée possible.

La quantité de polyazacycloalcane greffée par unité de masse obtenue par le procédé de la « voie 2 » est en outre, comme indiquée plus haut, nettement supérieure à celle de la « voie 1 », elle est donc généralement supérieure à 0,4 mmol.g<sup>-1</sup>, de préférence supérieure ou égale à 0,6 mmol.g<sup>-1</sup>, de préférence encore supérieure ou égale à 0,8 mmol.g<sup>-1</sup>.

20

Le procédé de la « voie 2 » est décrit dans le brevet français FR-A-2 774 092 (n° de demande 98 00784), auquel il est fait ici intégralement et explicitement référence et dont le contenu est  
5 intégralement inclus dans la présente description.

L'invention a également trait à l'installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Une telle installation pour l'élimination  
10 des cations métalliques contenus dans un liquide comprend essentiellement au moins un récipient, tel qu'une colonne remplie ou garnie d'une résine échangeuse d'ions chélatante constituée d'un polyazacycloalcane fixé sur un support, des moyens pour  
15 faire traverser ladite colonne par un courant de liquide à traiter, des moyens pour conditionner ladite résine à un pH de 4 à 6 et des moyens pour chauffer ladite résine à une température supérieure ou égale à 60°C.

20 L'installation peut comprendre, en outre, des moyens pour régénérer ladite résine.

Avantageusement, l'installation selon l'invention comprend, en outre, un récipient, tel qu'une colonne remplie d'un échangeur d'ions ou d'un  
25 adsorbant organique ou minéral différent de ladite résine polyazacycloalcane greffée sur un support, placée en amont (par rapport au sens de circulation du courant de liquide à traiter) de ladite colonne remplie de résine.

L'installation, selon l'invention, comprendra aussi, en outre, de préférence, des moyens de régénération dudit échangeur d'ions ou adsorbant.

5 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description et des exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.

Cette description est faite en référence aux dessins joints, dans lesquels :

10 - la figure 1 est une vue schématique en coupe verticale d'une installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, convenant, plus particulièrement, à un traitement des effluents en aval de l'évaporateur industriel, comprenant deux colonnes  
15 respectivement remplies de silice et de résine polyazacycloalcane fixé sur silice ;

- la figure 2 est une vue schématique en coupe verticale d'une installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, au stade du  
20 laboratoire, convenant plus particulièrement à un traitement des effluents en amont de l'évaporateur industriel ;

- la figure 3 est un graphique qui montre l'effet de la température sur l'extraction de  
25 l'uranimum (VI) à un pH de 5 et pour une durée de 18 h.

En abscisse est portée la température T(°C) et en ordonnée est porté le coefficient de partage statique  $K_d$ , (ml/g), la courbe en traits pointillés est relative à un gel de silice témoin et la courbe en  
30 trait plein est relative à la résine Si2323trPr (« voie 1 ») ;

- la figure 4 est une vue schématique en coupe verticale du dispositif utilisé pour les essais en mode dynamique ;

5 - la figure 5 est un graphique qui donne le profil d'élution « type » de l'uranium à travers une colonne remplie de gel de silice modifié. En ordonnée, est portée la concentration C en uranium en sortie de colonne et en abscisse est porté le volume de solution élué V ;

10 - la figure 6 est un graphique qui donne le coefficient de partage dynamique  $K_d(l)$  pour la résine Si2323trPr (« voie 1 ») (I) et pour le gel de silice témoin en fonction du pH ( $T = 25^\circ\text{C}$ , incertitude  $\pm 10\%$ ) ;

15 - la figure 7 est un graphique qui donne le coefficient de partage dynamique  $K_d(l)$  pour les résines Si2323trPr (« voie 1 ») (I) et Si2323trPr (« voie 2 ») (II) à pH 4, et pour le gel de silice témoin à pH = 9, en fonction de la température T( $^\circ\text{C}$ )  
20 (incertitude  $\pm 10\%$ ) ;

- la figure 8 est un graphique qui représente le profil d'élution de l'uranium (VI) à partir d'une colonne remplie de Si2323trPr (« voie 2 »), à l'aide d'une solution d'acide nitrique  
25 2N et à température ambiante.

En ordonnée, est portée la concentration en uranium, C en g/l, et en abscisse est porté le volume de  $\text{HNO}_3$  (V) éluee en ml ;

30 - la figure 9 est un graphique qui illustre les quantités d'uranium fixées (bandes rayées) et relarguées (bandes blanches) en  $\text{mmol.g}$  pour 5

expériences réalisées avec le matériau Si2323trPr (« voie 2 ») (incertitudes  $\pm 10 \%$ ).

La figure 1 est un exemple de réalisation d'une installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention convenant, plus particulièrement, à un traitement des effluents en aval de l'évaporateur industriel comprenant deux colonnes, la première remplie de silice et la seconde remplie de résine, polyazacycloalcane fixé sur silice.

Cet exemple d'installation selon l'invention comporte schématiquement les éléments suivants.

- Une cuve (1) de réception des effluents contaminés d'un volume, par exemple, de  $1,5 \text{ m}^3$  munie de capteurs de niveaux haut et bas, d'un thermoplongeur (2), d'une sonde de température (3) et d'un système de brassage (non représenté). Avant réception, l'effluent est envoyé par une pompe (5) au travers d'un bol filtrant (6) muni de cartouches, par exemple de trois cartouches d'un diamètre de pore de  $5 \mu\text{m}$ .

- Un circuit de décontamination composé d'une pompe doseuse (7), d'un premier manomètre (8), d'une première colonne remplie de silice (9) qui est munie de colliers chauffants avec un système de régulation de la température, d'un second manomètre (10), d'un réchauffeur (11), d'une seconde colonne remplie, par exemple, de résine Si2323trPr (12), d'une sonde de température (13) et d'un débitmètre (14). Chaque colonne contient de l'ordre de 12 litres de résine. L'ensemble de la tuyauterie est, de préférence, en inox.



- Une cuve de réception des effluents traités (15) munie de capteurs de niveaux haut et bas.

- Un circuit d'élution composé d'une pompe péristaltique (16), d'une tuyauterie en inox (17, 18) et de deux bidons (19, 20).

L'installation comprend, en outre, sur la canalisation reliant la cuve (1) à la colonne (9), un filtre (22), une électrovanne (23), et une pompe doseuse (24). Des vannes manuelles (25) sont par ailleurs prévues aux entrées et sorties des deux colonnes (9) et (12). Un capteur de température (26) est placé sur la canalisation d'alimentation de la cuve de réception des effluents traités (15) et une pompe (27) peut prélever les effluents se trouvant dans cette cuve pour un rejet (28) après une analyse radiologique.

L'ensemble de l'installation est placé dans un bac de rétention muni de sondes d'inondation. Les systèmes de chauffage, les différentes sondes et les pompes sont asservis à un boîtier électrique.

Le fonctionnement de l'installation de la figure 1 peut être décrit de la manière suivante :

Préalablement, l'effluent à traiter, acheminé, par exemple, par camion citerne, est entraîné par la pompe (5) à travers le filtre à cartouches (6), afin d'éliminer les impuretés et particules solides (boue, algues, etc.). En effet, les procédés d'extraction sur phase solide sont, d'une manière générale, très sensibles à l'encrassement et doivent être protégés en amont par un système de filtration. L'effluent « propre » est ensuite admis dans la cuve de réception des effluents contaminés (1).

Le fonctionnement de l'installation peut se décomposer en deux phases :

1) Fixation : les effluents sont entraînés par la pompe doseuse (7) successivement à travers les deux colonnes (du bas vers le haut) (9) et (12), remplies respectivement de silice et de résine, par exemple, de résine Si2323trPr.

Selon l'invention, la température de l'effluent lors du passage sur la colonne de résine est, de préférence, de 60°C. Le chauffage de l'effluent est effectué simultanément à l'aide du thermoplongeur (2), des colliers chauffants et du réchauffeur (11). Le débit de l'effluent lors de cette phase de fixation est compris, par exemple, entre 30 et 60 l/h. L'effluent est ensuite récupéré dans la cuve de réception des effluents traités (15).

Si l'analyse radiologique (29) n'indique aucune trace de contamination, l'effluent est alors, par exemple, directement transféré vers l'évaporateur industriel (28) pour réaliser l'évaporation finale ou rejeté à l'environnement (28).

En cas de contamination, l'effluent est alors réinjecté en début de procédé dans la cuve de réception des effluents contaminés (1).

2) Régénération : une solution d'acide nitrique, par exemple (1N) (19) est entraînée par la pompe péristaltique (16), indépendamment à travers la colonne désirée, à contre-courant (du haut vers le bas). Bien entendu, en raison de la capacité importante des résines et de la très faible activité des effluents à traiter, cette opération est très peu fréquente.

Les résines, en fin de régénération, nécessitent un reconditionnement avant d'entamer un nouveau cycle. Le reconditionnement s'effectue par injection d'eau, d'une solution tampon à pH 4,7, puis  
5 d'un dernier rinçage à l'eau, en utilisant le même circuit.

Dans les exemples qui suivent, on met en évidence le rôle de la température et du pH de conditionnement, ainsi que de la nature du ligand sur  
10 les capacités des résines de polyazacyclohexane greffés sur silice.

On effectue tout d'abord une étude en mode statique, puis une étude en mode dynamique.

15 Exemple 1

Dans cet exemple, on étudie en mode statique, la capacité des résines utilisées dans le procédé de l'invention pour piéger l'uranium. Cette  
20 capacité est déterminée par des expériences en « batch » avec mise en contact du séquestrant en présence d'un excès de sel dans des conditions déterminées, notamment de pH et de température.

Le mode opératoire des essais en mode  
25 statique est le suivant.

Une masse connue (environ 100 mg) de résine séchée sous vide est placée dans une fiole contenant 10 ml d'une solution à  $1 \text{ g.l}^{-1}$  de nitrate d'uranyle à pH 5. L'ensemble est agité à température constante  
30 pendant 18 h. Ensuite, la résine est filtrée et rincée avec de l'eau distillée. Le filtrat et les eaux de

rinçage sont collectés et ajustés à 50 ml dans une fiole jaugée. La concentration en U(VI) est déterminée par ICP-AES. La quantité d'U(VI) fixée est calculée par rapport à la concentration en U(VI) avant et après l'extraction.

Pour chaque silice modifiée, deux expériences sont réalisées.

La capacité totale est calculée en considérant la quantité d'uranium extraite, par rapport à la masse de résine et au volume de la solution par l'intermédiaire du coefficient de partage statique  $Kd_s$ .

Pour chaque expérience réalisée, le coefficient de partage statique,  $Kd_s$ , est calculé selon la formule suivante :

15

$$Kd_s = \frac{\text{[quantité d'uranium piégée] / [masse de résine sèche]}}{\text{[quantité d'uranium restante en solution] / [volume de la solution]}}$$

$$Kd_s = \frac{[C_0] - [C]}{[C]} \times \frac{V}{m}$$

20  $[C_0]$  = concentration de la solution avant extraction  
(g.ml<sup>-1</sup>)

$[C]$  = concentration de la solution après extraction  
(g.ml<sup>-1</sup>)

$V$  = volume de la solution (ml)

25  $m$  = masse de résine (g)

Le coefficient de partage  $Kd_s$  reflète directement la capacité du matériau à fixer le métal. Ce coefficient de partage peut à priori être infini,

mais est souvent égal à quelques centaines, voire parfois même quelques milliers.

#### Exemple 1A

5

Dans cet exemple, on étudie l'effet de la température sur l'extraction de l'uranium VI. Le mode opératoire est celui décrit plus haut, mais, de plus, la solution est chauffée durant l'extraction.

10

On détermine ainsi les coefficients de partage statique obtenus pour un gel de silice de type KIESELGEL® (MERCK®), qui fait office de témoin et pour la résine Si2323trPr (préparée par le procédé de la « voie 1 »), en fonction de la température, le pH étant  
15 maintenu constant à une valeur de 5.

Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure 3, où l'on a porté le coefficient de partage  $K_d$  (ml/g) en fonction de  $T(^{\circ}\text{C})$ . La courbe en trait plein est relative à la résine Si2323trPr (« voie 1 ») et la  
20 courbe en traits pointillés est relative au gel de silice.

Cette étude montre que pour le gel de silice, la température n'a pratiquement aucune influence sur l'adsorption de l'uranium, c'est-à-dire  
25 que la cinétique est rapide, alors que pour la silice modifiée Si2323trPr (obtenue par le procédé de la « voie 1 »), l'augmentation de la température provoque un accroissement considérable de l'efficacité de la résine, ce résultat traduit que la vitesse de la  
30 réaction de complexation est lente.

L'extraction de l'U(VI) à 80°C, avec cette résine, permet de retenir, en statique, près de 90 % d'U(VI) ( $Kd_s = 784$ ).

5                    Exemple 1B

Dans cet exemple, on étudie l'influence de la nature du ligand de la résine sur l'extraction de l'uranium VI.

10                    Les coefficients de partage statique de différents types de silices modifiées, synthétisées, ont été déterminés en suivant le mode opératoire décrit plus haut. Le pH étant maintenu égal à 5 et la température à 80°C. A titre de comparaison, on a  
15 déterminé, dans les mêmes conditions, les coefficients de partage statique d'un gel de silice et de la résine chélatante commerciale AMBERLITE® IRC718 (acide iminoacétique greffé sur polystyrène).

20                    Les résultats sont regroupés dans le tableau II, ci-dessous :

Tableau II

25                    Coefficient de partage statique  $Kd_s$ , pour les différentes résines étudiées (pH 5 ; T = 80°C ; t = 18 h, incertitude = + 20 %)

<u>Résine</u>	<u><math>Kd_s</math></u>
AMBERLITE® IRC718	45
Gel de silice	290
Si2222OHtrA	353

Si2323OHtrA	303
Si2222OHtrPr	852
Si2323OHtrPr	1 078
Si2323trPr (« voie 1 »)	784
Si2323trPr (« voie 2 »)	1 140

En raison de la quantité de macrocycles greffée élevée, la résine Si2323trPr, préparée selon le procédé de greffage, dit de la « voie 2 », possède le coefficient de partage le plus élevé.

La comparaison de ces résultats, avec ceux obtenus dans les mêmes conditions avec la résine chélatante commerciale AMBERLITE® IRC718, montre que ces nouvelles résines chélatantes sont de remarquables séquestrants de l'uranium (VI).

### Exemple 2

On étudie, dans cet exemple, la capacité d'échange dynamique des résines.

En effet, la capacité d'échange « statique » des résines est un paramètre important, mais pour un procédé réalisé en mode dynamique sur une colonne, la capacité d'échange « dynamique » est le paramètre qui traduit réellement les propriétés séquestrantes des résines étudiées.

Les tests ont été réalisés en mettant en œuvre le dispositif représenté sur la figure 4 qui est composé sommairement d'une colonne (41), d'un diamètre de 10 mm et d'une hauteur de 300 mm, munie d'une jaquette de thermostatisation permettant de réguler la

température à l'aide d'un bain thermostaté (43), et d'une pompe péristaltique (42) pour obtenir le débit souhaité.

5 Environ 12 g de gel sont placés dans la colonne (41) après passage dans une solution d'eau distillée. Avant chaque essai, la résine est conditionnée à différents pH, en éluant 500 ml d'une solution tampon à travers la colonne, puis une solution d'eau distillée pour rincer la résine. Après ce  
10 traitement, la colonne est prête à l'utilisation.

Pour les tests de fixation, la solution à purifier (44) est éluee sur la colonne de bas en haut (flèche 46) à un débit de l'ordre de  $100 \text{ ml.h}^{-1}$ . Les échantillons à analyser sont collectés (45) tous les  
15 100 ml et la concentration en U(VI) est déterminée par ICP-AES. La solution est éluee sur la colonne jusqu'à ce que la fuite observée corresponde à la concentration de la solution mère.

Les tests de régénération sont réalisés en éluant 100 ml d'une solution d'acide nitrique 2N au  
20 même débit, mais du haut vers le bas de la colonne (flèche 47), immédiatement après les tests de fixation.

Un rinçage de la colonne est ensuite réalisé à l'aide d'une solution d'eau distillée. Les échantillons à analyser sont collectés tous les 10 ml  
25 et la concentration en U(VI) est déterminée par ICP-AES.

Pour chaque colonne de silice modifiée, deux expériences ont été réalisées.

30 La capacité d'échange « dynamique » dépend d'un nombre important de paramètres et, en particulier,



de la concentration de la solution à extraire. Afin d'obtenir les courbes de saturation, qui donnent la variation de la concentration en uranium en sortie de colonne (C), en fonction du volume de solution éluée (V) (voir figure 5), une concentration en uranium, bien plus élevée que celles observées dans les effluents, a été choisie.

On considère généralement que le volume de saturation de la colonne est atteint ( $V_{1/2}$ ), lorsque la concentration en sortie est égale à la moitié de la concentration de la solution mère ( $C_0/2$ ).

La mesure de la capacité en mode dynamique des résines, selon ce procédé, a été réalisée en calculant pour chaque expérience le coefficient de partage dynamique  $Kd_d$ , selon la formule suivante :

$$Kd_d = \frac{[\text{quantité d'uranium piégée}]/[\text{masse de résine sèche}]}{[\text{quantité d'uranium restante en solution}]/[\text{volume de la solution}]}$$

$$Kd_d = \frac{[C_0] - [C]}{[C]} \times \frac{V}{m}$$

20

$[C_0]$  = concentration de la solution avant extraction  
(g.ml<sup>-1</sup>)

$[C]$  = concentration de la solution après extraction  
(g.ml<sup>-1</sup>)

25 V = volume de la solution (ml)

M = masse de résine (g)

Le  $Kd_d$  est calculé d'après la courbe de saturation obtenue quand  $C = C_0/2$  :

30

$$Kd_d = V_{1/2}/m.$$

Il convient de mentionner que la courbe de saturation permet également de calculer la masse d'uranium retenue, qui est approximativement égale à  $V_{1/2} \times S_0$ .

Pour ces expériences, on a choisi de tester les résines Si2323trPr synthétisées selon les voies 1 et 2. La silice a été systématiquement choisie comme matériau témoin.

#### Exemple 2A

Dans cet exemple, on étudie l'influence du pH de conditionnement des résines sur l'extraction de l'uranium (VI), à l'aide des résines mises en œuvre dans le procédé de l'invention et à l'aide d'un gel de silice témoin. Le mode opératoire est celui indiqué ci-dessus.

L'extraction de l'uranium est étudiée spécifiquement sur la résine Si2323trPr (préparée par le procédé de la « voie 1 ») pour une gamme de pH des solutions tampons du conditionnement allant de 2 à 9 (2,5 ; 4 ; 5 ; 7 et 9), la température étant constante et égale à 25°C.

Les résultats sont regroupés dans le tableau III.

Tableau III

Coefficient de partage dynamique pour la  
résine Si2323trPr, en fonction du pH (T = 25°C,  
 5 incertitude = + 10 %)

pH	K <sub>d</sub>	
	Si2323trPr (« voie 1 »)	Gel de silice
2,5	5	5
4	2,6	156
5	3	112
7	3	67
9	6	3

Les résultats obtenus qui sont reportés sur  
 la figure 6 permettent la détermination expérimentale  
 10 du pH optimum qui est compris entre pH 4 et pH 5. Ce  
 résultat est en bon accord avec l'étude thermodynamique  
 de cette nouvelle classe de ligands.

Par ailleurs, il est surprenant de  
 constater la très faible capacité de la silice en mode  
 15 dynamique par rapport à ce qui était observé en mode  
 statique. Le mode de piégeage de la silice s'effectuant  
 essentiellement par simple adsorption physique, on peut  
 supposer, qu'en mode dynamique, l'élution de la  
 solution entraîne l'uranium adsorbé.

20

Exemple 2B

Selon l'invention, pour accélérer la  
 vitesse de complexation avec les résines mises en

œuvre, il est nécessaire d'opérer à une température élevée durant le procédé.

Dans cet exemple, on étudie donc l'influence de la température sur le coefficient de partage dynamique, à la fois sur la silice (témoin), et sur les résines Si2323trPr (« voie 1 ») et Si2323trPr (« voie 2 »). Le mode opératoire est celui décrit plus haut, le pH de conditionnement étant maintenu constant et égal à 4 pour la résine Si2323Pr et à 9 pour la silice. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV et reportés sur la figure 7.

Tableau IV

Coefficient de partage dynamique pour la silice (pH 9) et Si2323trPr (pH 4) en fonction de la température (incertitudes =  $\pm 10$  %)

K <sub>d</sub> (l)			
T(°C)	Gel de silice	Si2323trPr (« voie 1 »)	Si2323trPr (« voie 2 »)
25	6	158	182
50	6	202	266
80	8	242	324

On note que le maintien de la colonne à 80°C permet d'augmenter considérablement et de manière surprenante l'efficacité des résines utilisées selon l'invention et que l'augmentation est comprise entre 50 % et 70 %, selon les cas.

Dans le meilleur des cas, c'est-à-dire pour l'utilisation de la résine Si2332trPr (« voie 2 »), le

$K_d$  observé (324) correspond à la fixation de 0,33 mmol d'uranium par gramme de résine (79 mg d'uranium par gramme de résine).

Comme on l'a déjà évoqué précédemment, la simple utilisation de colonnes remplies de silice, 5 quelles que soient les conditions d'utilisation, conduit à des résultats très médiocres.

Cette étude en mode dynamique montre clairement que des résultats incomparablement meilleurs 10 en termes d'efficacité d'extraction, représentée par la capacité, sont obtenus dans les plages spécifiques de pH de conditionnement et de température, du procédé selon l'invention. Les essais démontrent que le procédé selon l'invention permet d'atteindre une 15 décontamination des effluents contaminés  $\alpha$ , qui n'avait jamais été obtenue par les procédés de l'art antérieur.

Dans le tableau V, on indique la quantité d'U fixé (mmol.g), selon les conditions du procédé.

20

Tableau V

Quantité d'U fixée (mol.g)	Conditions du procédé
0,33	Si2323 (« voie 2 »), conditionnement à pH 4, T = 80°C
0,24	Si2323trPr (« voie 1 »), conditionnement à pH 4, T = 80°C
0,16	Si2323trPr (« voie 1 »), conditionnement à pH 4
0,01	Si2323trPr (« voie 1 »), sans conditionnement

La meilleure capacité est obtenue pour l'utilisation de la résine Si2332trPr (« voie 2 »), à 80°C et après conditionnement à pH 4.

5                    Exemple 3

Cet exemple concerne des essais de régénération en mode dynamique des résines mises en œuvre dans le procédé selon l'invention.

10                    Ces tests ont été réalisés, après avoir saturé par l'uranium, selon les conditions optimales d'utilisation, une colonne chargée de résine Si2323trPr (« voie 2 »). Après saturation, une solution d'acide nitrique 2 N est éluée au même débit, mais du haut vers  
15 le bas de la colonne, à température ambiante.

Les profils d'éluition (concentration en uranium (VI) en fonction du volume de HNO<sub>3</sub> élué) obtenus pour chaque expérience, permettent de calculer la quantité d'uranium relarguée et donc le taux de  
20 régénération :

$$\text{Taux de régénération} = \frac{\text{quantité d'uranium relarguée}}{\text{quantité d'uranium fixée}} \times 100$$

A titre d'exemple, le profil d'éluition type  
25 (figure 8) présente un pic d'éluition très élevé observé vers le milieu du profil d'éluition pour une concentration d'uranium atteignant 80 fois celle de la solution mère. Le taux de régénération calculé est proche de 100 % aux incertitudes près. On peut donc

considérer que la récupération de l'uranium est quantitative.

Une étude réalisée sur plusieurs cycles extraction/régénération consécutifs (figure 9) montre  
5 que dans tous les cas le relargage de l'uranium est total et la régénération du matériau totale.

#### Exemple 4

10 Dans cet exemple, on réalise le traitement d'effluents réels du centre du CEA de VALDUC par une installation pilote selon l'invention comprenant deux colonnes. Cette installation est sensiblement analogue à celle de la figure 1 et son fonctionnement est  
15 également tel que décrit ci-dessus. Cette installation pilote est utilisée pour réaliser la décontamination ultime, c'est-à-dire un traitement en aval de l'évaporateur industriel.

Nous précisons ci-après les  
20 caractéristiques de l'installation pilote et les conditions opératoires mises en œuvre. Celles-ci ont sensiblement les conditions optimales d'utilisation des résines précédemment définies en mode dynamique.

L'installation comporte une première  
25 colonne remplie de silice (12 litres) et une seconde colonne remplie de résine Si2323trPr.

La cuve de réception des effluents  
contaminés a un volume de 1,5 m<sup>3</sup>, l'effluent avant  
réception passe au travers d'un bol filtrant muni de  
30 trois cartouches (diamètre de filtration 5 µm).

La cuve de réception des effluents traités a également un volume de 1,5 m<sup>3</sup>.

L'ensemble de l'installation est placé dans un bac de rétention de 3 m<sup>3</sup>.

5 La température de l'effluent, lors du passage sur la colonne de résine Si2323trPr, est de 60°C.

Le débit de l'effluent, lors de la phase de fixation, est de 30 à 60 l/h. La régénération est  
10 réalisée avec une solution d'acide nitrique 1 N, à l'issue de laquelle les résines sont reconditionnées par une solution tampon à pH 4,7.

Les résultats des essais avec notamment les activités, avant et après traitement par le dispositif  
15 de l'invention, sont regroupés dans le tableau VI.

Tableau VI

20 Effluents traités avec l'installation pilote selon l'invention

N° effluent	1	2	3		
Volume (m <sup>3</sup> )	16	18	12		
Charge saline (mg/l)	0,06	0,02	0,02		
Radioéléments présents	U	Am	U	Pu	Am
Activité avant traitement (Bq/m <sup>3</sup> )	180	16	320	36	531
Activité après traitement (Bq/m <sup>3</sup> )	<LD*	<LD*	<LD*	<LD*	<LD*

\* Les limites de détection (LD) sont comprises entre 1,5 et 2,5 Bq/m<sup>3</sup>.



L'effluent 1 provenait de l'écoulement accidentel d'une eau de pluie à travers un bâtiment. Cet effluent, qui n'avait subi aucun traitement préalable contenant, par ailleurs, de la boue, et des  
5 algues, des feuilles.

L'effluent 2 était un effluent qui n'avait pas pu être décontaminé de manière ultime par l'installation actuelle de traitement des effluents, mettant en œuvre une évaporation et une microfiltration  
10 et correspondant à l'art antérieur.

En effet, comme nous l'avons déjà signalé, cette dernière ne permet pas de décontaminer de manière ultime tous les types d'effluent. Le traitement de cet effluent a été rendu possible par l'installation de  
15 l'invention assurant une activité nulle.

L'effluent 3 était un effluent de très faible activité qui n'avait subi aucun traitement préalable particulier, tel qu'un traitement chimique ou une évaporation. Les effluents possédant ce type  
20 d'activité constituent une grande part des effluents d'un centre, tel que celui de VALDUC, en outre, le traitement direct de ce type d'effluent par le procédé selon l'invention constitue une alternative très intéressante qui peut être intégrée au sein de  
25 l'installation actuelle de traitement des effluents. Ce type de traitement permet notamment d'éviter l'étape d'évaporation qui est beaucoup plus lourde à mettre en œuvre.

La diversité des effluents traités montre  
30 que l'installation selon l'invention est capable de réaliser la récupération de traces d'actinides de tous

les types d'effluents de très faible activité produits par le centre de VALDUC.

Ceci est un avantage important par rapport au procédé et à l'installation actuels, qui ne permet pas de décontaminer de manière ultime tous les types d'effluents.

Les volumes importants qui ont été traités par l'installation pilote de l'invention sont significatifs et permettent d'en démontrer la supériorité vis-à-vis de l'installation d'ultrafiltration, actuellement utilisée pour réaliser le traitement ultime en aval de la tour d'évaporation, aussi bien en termes d'efficacité, que de coûts d'investissement, de fonctionnement et de maintenance.

15

#### Exemple 5

##### a) Installation

Dans cet exemple, son effectué, au stade du laboratoire en boîte à gants, divers essais pour traiter les effluents en amont de l'évaporateur industriel, à l'aide d'une installation selon l'invention.

Cette installation, qui est comparable à celle de la figure 1, est toutefois légèrement modifiée, elle est décrite à la figure 2.

A l'intérieur de la boîte à gants, l'installation expérimentale, conforme à la présente invention, est composée principalement des éléments suivants :

30

- une capacité (201) qui reçoit directement les effluents de la station de traitement du centre de VALDUC, une pompe volumétrique péristaltique (202), une capsule de filtration (203) avec un diamètre des pores  
5 de 50  $\mu\text{m}$  ;

- deux colonnes de résine montées en série : une première colonne (204) remplie de silice (gel de silice) ou d'une résine de type polyacrylate (AMBERLITE® IRC86RF) et une seconde colonne (205)  
10 remplie de silice (gel de silice) modifiée par les polyazacycloalcanes, de préférence, il s'agit de la résine dénommée Si2323trPr, qui a été préparée soit par le procédé, dit « voie 1 », soit par le procédé, dit « voie 2 ». Chaque colonne a un diamètre de 1 cm et une  
15 hauteur de 30 cm.

Chaque colonne contient 12 g de gel de silice ou de résine ;

- un thermostat à circulation pour maintenir la température des colonnes à 60°C ;

20 - une cuve (206) remplie d'HNO<sub>3</sub> 1N, d'eau distillée, ou de solution tampon, reliée à une pompe volumétrique péristaltique, pour réaliser respectivement la régénération et le conditionnement des résines de chacune des colonnes (204, 205) ;

25 - une cuve de récupération des éluats des colonnes (208) ;

- des vannes à 3 voies (209, 210, 211, 212) à l'entrée et à la sortie des colonnes.

b) Effluents traités

L'effluent prélevé pour réaliser cette étude possède une activité radiologique totale d'environ 6,1 kBq/m<sup>3</sup> (tableau VII) et une charge saline de 0,78 mg/l. Il n'a subi aucun traitement chimique préalable, tel que précipitation ou floculation. L'analyse panoramique (tableau IX) de cet effluent montre que les actinides ne représentent qu'une infime partie des éléments présents (< 1 ppm). Cet effluent contient très majoritairement des éléments alcalins et alcalino-terreux (99,29 %), principalement du Na (84,38 %), du Ca (11,01 %), du K (3,44 %) et du Mg (0,45 %). Cet effluent contient également du B (0,59 %) et quelques éléments métalliques (Ti, Ni, W, Al et Zn ; pour un total de 0,15 %).

Tableau VII

20 Activité et concentration de l'effluent  
prélevé (+ 20 %)

	U	Pu	Am
Activité (kBq/m <sup>3</sup> )	4,7	0,54	0,83
Concentration	185 ppb	0,24 ppt	6 ppq

c) Procédure

25

Tout comme le fonctionnement de l'installation et de l'installation pilote selon l'invention, précédemment présentées, le fonctionnement

de l'installation expérimentale peut être décomposée en deux phases :

### 1) Fixation

5

Les effluents en provenance directe de la station de traitement des effluents de VALDUC sont introduits dans la boîte à gants, où ils sont déversés dans la capacité (201), puis repris par la pompe (202).

10

Après passage sur le filtre (203) permettant de se débarrasser des impuretés (poussières, particules,...), la solution transite à travers le lit de résines de chaque du bas vers le haut. La première colonne (204), comme on l'a déjà vue, remplie de silice ou d'une résine de type polyacrylate (AMBERLITE® IRC86RF) et la seconde colonne (205) remplie de silice modifiée par des macrocycles. Ces derniers s'écoulent en tête de colonne et sont récupérés dans la capacité (208), où des prélèvements réguliers sont effectués pour être analysés par spectrométrie  $\alpha$  ou ICP-MS.

20

### 2) Régénération

La régénération des résines s'effectue par élution d'acide nitrique 2N du haut vers le bas de la colonne. Les éluats sont récupérés dans la capacité (208), où des prélèvements réguliers sont effectués pour analyses. Les résines nécessitent ensuite un reconditionnement avant d'entamer un nouveau cycle. Celui-ci s'effectue par élution d'eau, puis d'une

30

solution tampon à pH 4,7, toujours du haut vers le bas de la colonne.

d) Combinaisons de résines mises en œuvre

5

Les trois combinaisons de résines suivantes ont été envisagées (tableau VIII).

Tableau VIII

10

Combinaison	1 <sup>ère</sup> colonne	2 <sup>ème</sup> colonne
(a)	Silice	Si2323trPr (« voie 1 »)
(b)	Silice	Si2323trPr (« voie 2 »)
(c)	AMBERLITE® IRC86RF	Si2323trPr (« voie 2 »)

e) Résultat et discussion

Les résultats des essais effectués sont regroupés dans le tableau IX.

Les profils d'élution observés montrent que l'effluents est totalement décontaminés pour un volume inférieur au volume de fuite en radioéléments (v = 1 litre environ). Des analyses panoramiques ont été réalisées juste avant ce volume de fuite, afin d'apprécier la sélectivité du procédé (voir le tableau IX).

Tableau IX

Analyse panoramique réalisée après élution d'un litre d'effluent<sup>1</sup> (avant le volume de fuite)

Famille d'éléments	Élément	Effluent de départ		Après passage sur SiO <sub>2</sub> + Si2323trPr (voie 1)		Après passage sur SiO <sub>2</sub> + Si2323trPr (voie 2)		Après passage sur AMBERLITE IRC86 + Si2323trPr (voie 2)	
		c (ppb)	Taux	c (ppb)	Taux d'épuration	c (ppb)	Taux d'épuration	c (ppb)	Taux d'épuration
Alcalins/ Alcalino- terreux	Na	33000	84,38 %	30000	9 %	307000	7 %	260000	21 %
	K	23000	3,44 %	21000	9 %	23000	0 %	16000	30 %
	Ca	75000	11,01 %	65000	13 %	75000	0 %	<5000	> 87 %
	Mg	1980	0,45 %	1770	11 %	1920	3 %	170	91 %
	Sr	84	59 ppm	68	19 %	81	3 %	<50	> 40 %
	Ba	240	100 ppm	220	8 %	275	0 %	<50	> 79 %
	Li, Be, Cs	<50		<50		<50		<50	
Métaux de transition	Ti	240	300 ppm	210	12 %	230	4 %	<50	> 75 %
	Ni	370	450 ppm	350	5 %	370	0 %	240	35 %
	W	50	18 ppm	45	10 %	48	4 %	<20	> 60 %
	Fe, V, Cr, Mn, Co, Mo, Ag	<50		<50		<50		<50	
Famille du Zn Métaux lourds	Al	100	200 ppm	50	50 %	50	50 %	<50	> 50 %
	Zn	514	500 ppm	327	36 %	319	38 %	320	38 %
	Ga, As, Cd, Sn, Pb	<50		<50		<50		<50	
Autres éléments	B	1130	0,59 %	960	15 %	960	15 %	950	16 %
	Th	<50		<50		<50		<50	

<sup>1</sup> Incertitude sur les analyses : + 10 % ; incertitude sur les taux : + 20 %.

Au vu de ces résultats :

- Les alcalins et alcalino-terreux sont très peu retenus par les systèmes (a) et (b), les taux d'épuration oscillent entre 8 et 19 % pour (a) et entre  
5 0 et 7 % pour (b). La sélectivité des résines Si2323trPr est donc importante pour cette famille d'éléments et elle augmente sensiblement lorsqu'on passe d'une résine élaborée par la « voie 1 » à une résine élaborée par la « voie 2 ».

10 Si la première colonne contient de la résine AMBERLITE® IRC86RF (c), l'effluent se retrouve presque totalement épuré en éléments alcalino-terreux (Ca, Mg, Sr et Ba), mais par contre, les taux d'épuration ne sont que de 21 et 30 % pour les éléments  
15 alcalins Na et K, respectivement.

- Les métaux de transition sont également très peu retenus par les systèmes (a) et (b), les taux d'épuration oscillent entre 5 et 12 % pour (a) et entre  
0 et 4 % pour (b). La sélectivité des résines  
20 Si2323trPr est donc importante pour cette famille d'éléments et encore une fois, elle semble augmenter sensiblement lorsqu'on passe d'une résine élaborée par la voie 1 à une résine élaborée par la voie 2.

Si la première colonne contient de la  
25 résine AMBERLITE® IRC86RF (c), l'effluent se retrouve presque totalement épuré en Ti et W, mais par contre le taux d'épuration n'est que de 35 % pour le Ni.

- Le Zn et l'Al sont moyennement retenus sur les différentes colonnes : les taux d'épuration  
30 sont de l'ordre de 40 % dans tous les cas.



- Enfin, le B est légèrement retenu, avec des taux d'épuration identiques, de l'ordre de 15 %.

Ces expériences montrent que ces résines possèdent une très bonne sélectivité, particulièrement  
5 vis-à-vis des alcalins, alcalino-terreux et métaux de transition. La sélectivité est encore plus marquée pour la résine Si2323trPr élaborée selon la « voie 2 », par rapport à la résine Si2323trPr, élaborée selon la « voie 1 ». Par ailleurs, le couplage de ces résines  
10 avec la résine AMBERLITE® IRC86RF permet d'épurer une bonne partie des alcalino-terreux et des métaux de transition.

Malgré cette sélectivité importante, la forte salinité des effluents (essentiellement en  
15 alcalins et alcalino-terreux) pris à ce niveau du cycle de traitement contribue à saturer rapidement les résines.

Ainsi, pour les métaux de la série des actinides, ces expériences montrent qu'il est possible  
20 de traiter directement des effluents possédant ce niveau d'activité, malgré des volumes de fuite assez faibles observés (compris entre 50 et 75 volumes de colonne), imputables à cet effet de sel important (les actinides ne représentent qu'une fraction de ppm de la  
25 totalité des éléments). Cette étude montre que l'efficacité d'un tel procédé de traitement des effluents radioactifs dépend moins du niveau d'activité de l'effluent que de sa charge saline.

30

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'élimination des cations métalliques contenus dans un liquide, dans lequel ledit  
5 liquide est mis en contact, à une température supérieure ou égale à 60°C, avec une résine échangeuse d'ions chélatante constituée d'un polyazacycloalcane greffé sur un support solide, ladite résine ayant été conditionnée préalablement à ladite mise en contact à  
10 un pH de 4 à 6.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la mise en contact est réalisée à une température de 60 à 80°C.

3. Procédé selon la revendication 1, dans  
15 lequel le pH de conditionnement est de 4 à 5.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le conditionnement de ladite résine est réalisée par mise en contact de  
20 ladite résine avec une solution tampon, notamment aqueuse, dont le pH est de 4 à 6, éventuellement précédée et/ou suivie d'un rinçage de la résine avec le solvant majoritaire du liquide à traiter, notamment avec de l'eau distillée.

5. Procédé selon la revendication 1,  
25 réalisé en continu, ladite résine étant placée dans au moins une colonne traversée par un courant du liquide à traiter.

6. Procédé selon la revendication 1, comprenant, en outre, une étape de régénération de  
30 ladite résine, lorsque celle-ci est saturée par les métaux fixés.

7. Procédé selon la revendication 5 et la revendication 6, dans lequel ladite régénération est réalisée en faisant traverser la ou les colonne(s) dans le sens inverse du sens de circulation du liquide à traiter par une solution de régénération.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel ladite solution de régénération est choisie parmi les solutions acides, par exemple, d'acide nitrique.

9. Procédé selon la revendication 7 ou la revendication 8, dans lequel à l'issue de l'étape de régénération, ladite solution de régénération contenant les métaux initialement fixés sur la résine est traitée pour récupérer les métaux.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 comprenant une étape préalable de traitement du liquide par mise en contact avec un échangeur d'ions ou un adsorbant organique ou minéral différent de ladite résine polyazacycloalcane greffé sur un support.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel ledit adsorbant est choisi parmi les gels de silice.

12. Procédé selon la revendication 10, dans lequel ledit échangeur d'ions est choisi parmi les résines de type polyacrylate, les résines de type AMBERLITE®.

13. Procédé selon la revendication 10, dans lequel ladite étape de traitement préalable est réalisée en continue, ledit échangeur d'ions ou adsorbant étant placé dans au moins une colonne

traversée par un courant de liquide à traiter et positionnée(s) en amont de ladite colonne remplie de résine.

5 14. Procédé selon la revendication 11, dans lequel ledit échangeur d'ions ou adsorbant est régénéré lorsqu'il est saturé par les métaux fixés dans les mêmes conditions que la résine et simultanément à la régénération de celle-ci et avec la même solution de régénération.

10 15. Procédé selon la revendication 1, dans lequel lesdits cations de métaux sont des cations de métaux choisis parmi les métaux de transition, les métaux lourds, les métaux du groupe IIIA du tableau périodique, les lanthanides, les actinides, et les  
15 métaux alcalino-terreux.

16. Procédé selon la revendication 13, dans lequel lesdits cations métalliques sont choisis parmi les cations U, Pu, Am, Ce, Eu, Al, Gd, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, B, Au, Hg, Pb, As, Ca, Sr, Mg, Be,  
20 Ba et Ra.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans lequel le liquide traité est un liquide aqueux.

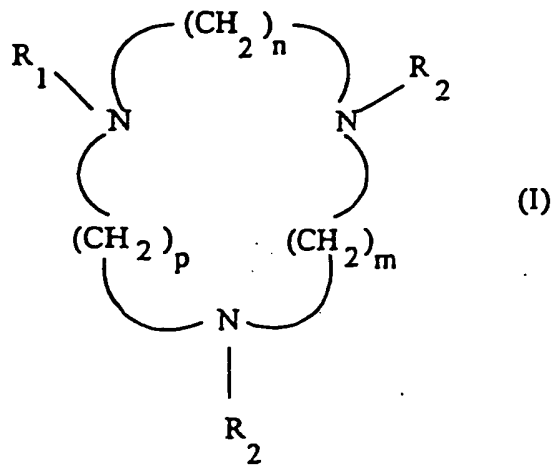
18. Procédé selon l'une quelconque des  
25 revendications 1 à 17, dans lequel le liquide traité est un effluent aqueux radioactif de faible activité.

19. Procédé selon la revendication 18, dans lequel ledit effluent est l'effluent aqueux de faible activité issu de l'évaporateur industriel de  
30 l'installation de traitement des effluents d'une installation nucléaire.

20. Procédé selon la revendication 16 et la revendication 17, dans lequel le liquide est un fluide biologique, tels que le sang et les cations éliminés sont le cuivre et l'aluminium.

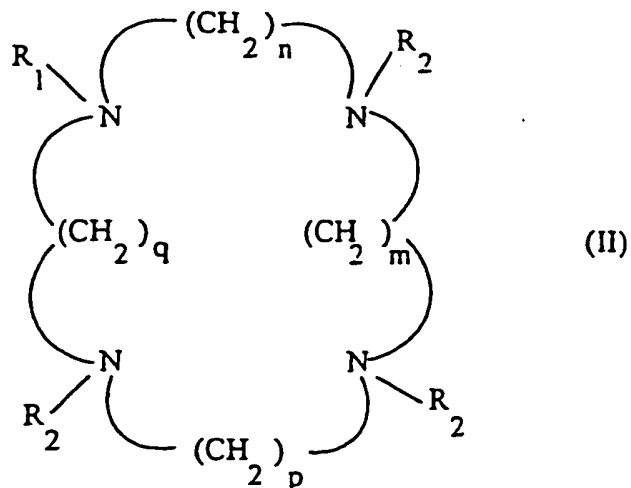
5 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans lequel ladite résine échangeuse d'ions chélatante constituée d'un polyazacycloalcane greffé sur un support solide répond à l'une des trois formules (I) (II) (III) ci-dessous :

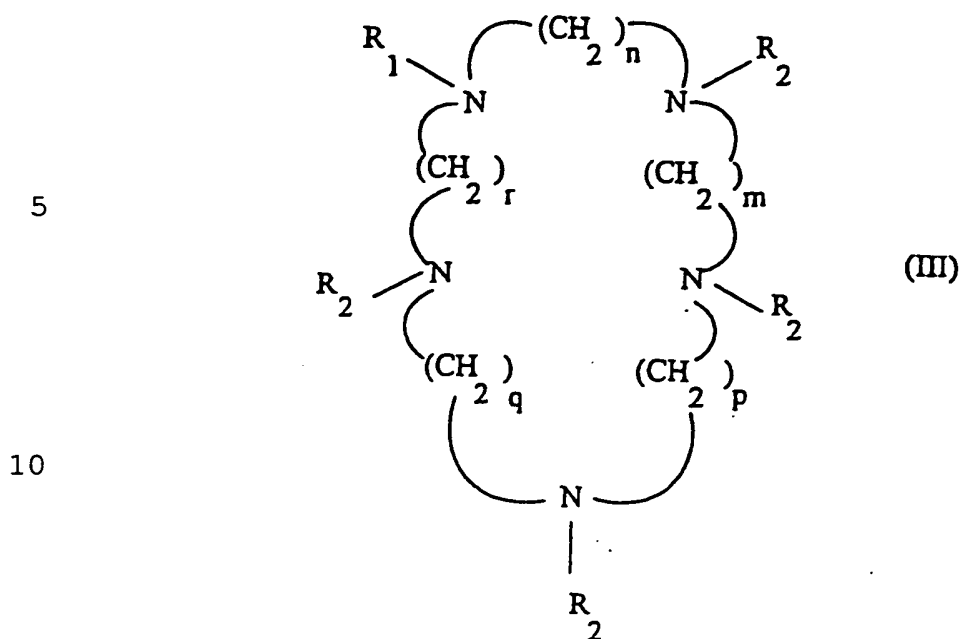
10



15

20





15 22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, dans lequel le support solide est un polymère organique réticulé ou non.

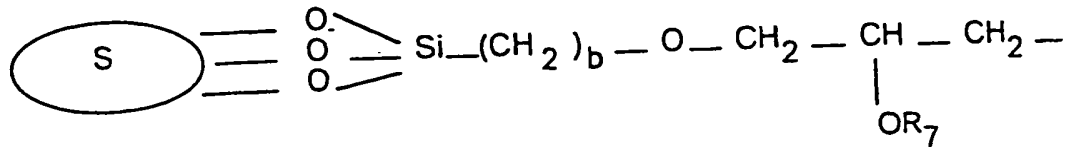
20 23. Procédé selon la revendication 22, dans lequel le support solide est un reste d'un polymère organique réticulé ou non à terminaison halogénure d'alkyle, de préférence à terminaison chlorure d'alkyle.

25 24. Procédé selon la revendication 23, dans lequel le support solide est un reste d'un polystyrène chloro-méthylé.

25 25. Procédé selon la revendication 24, dans lequel la granulométrie dudit polystyrène chloro-méthylé est comprise entre 20 et 400 mesh et, de préférence, entre 20 et 70 mesh.

26. Procédé selon la revendication 21, dans lequel  $R_1$  est un support solide dérivé de la silice répondant à la formule :

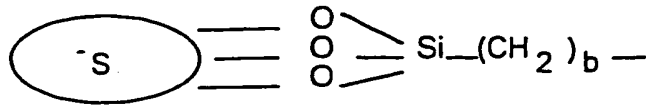
5



10

où à la formule :

15



S représentant un gel de silice, b étant compris entre 1 et 4 et, de préférence, égal à 3 et  $R_7$  étant un groupe alkyle ou un atome d'hydrogène.

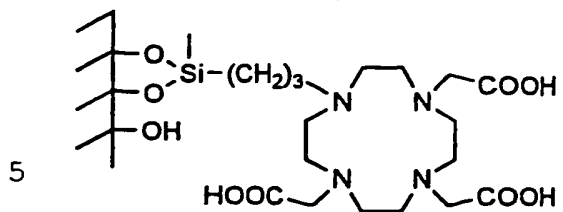
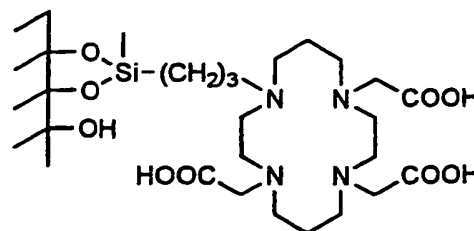
20

27. Procédé selon la revendication 26, dans lequel la granulométrie du support solide dérivé de la silice est comprise entre 20 et 400 mesh et, de préférence, entre 20 et 70 mesh.

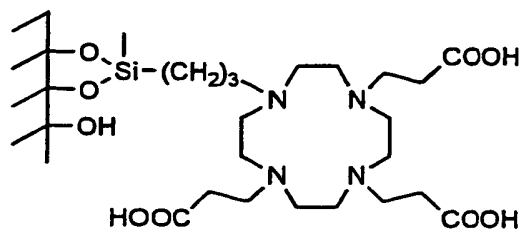
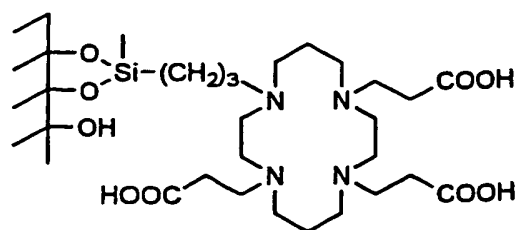
25

28. Procédé selon la revendication 21, dans lequel ladite résine est choisie parmi les résines suivantes :

30

**Si2222trA****Si2323trA**

10

**Si2222trPr****Si2323trPr**

29. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit support solide est de la silice, et ladite résine est préparée par un procédé dans lequel on fait réagir la silice avec un bras espaceur, puis avec un polyazacycloalcanane, et on réalise ensuite la substitution des fonctions amines libres du polyazacycloalcanane par des groupes comportant notamment une fonction acide carboxylique.

30. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit support solide est de la silice et ladite résine est préparée par un procédé dans lequel on fait, tout d'abord, réagir un polyazacycloalcanane non substitué, tel que le cyclame ou le cyclène, avec un



bras espaceur, puis on greffe ledit polyazacycloalcane portant un bras espaceur sur la silice.

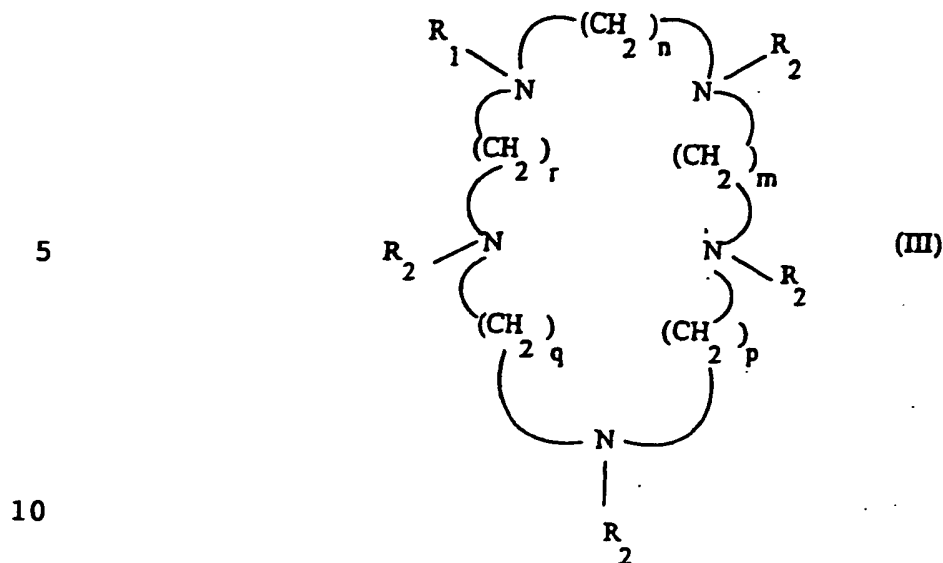
31. Procédé selon la revendication 30, dans lequel ledit polyazacycloalcane portant un bras espaceur est, en outre, fonctionnalisé, préalablement à son greffage sur la silice.

32. Procédé selon la revendication 30 ou de la revendication 31, dans lequel la quantité de polyazacycloalcane greffé par unité de masse de support solide, tel que de la silice, est supérieure à 0,4 mmol.g<sup>-1</sup>.

33. Installation d'élimination des cations métalliques contenus dans un liquide comprenant au moins une colonne remplie d'une résine échangeuse d'ions chélatante constituée d'un polyazacycloalcane fixé sur un support solide, des moyens pour faire traverser ladite colonne par un courant de liquide à traiter, des moyens pour conditionner ladite résine à un pH de 4 à 6 et des moyens pour chauffer ladite résine à une température supérieure ou égale à 60°C.

34. Installation selon la revendication 33, comprenant, en outre, une colonne remplie d'un échangeur d'ions ou d'un adsorbant organique ou minéral différent de ladite résine polyazacycloalcane greffé sur un support solide, placée en amont de ladite colonne remplie de résine.

35. Installation selon la revendication 33 ou la revendication 34, comprenant, en outre, des moyens pour régénérer ladite résine échangeuse d'ions chélatante et, éventuellement, ledit échangeur d'ions ou adsorbant organique ou minéral.



dans lesquelles  $n, m, p, q, r$  qui peuvent être identiques ou différents sont égaux à 2 ou 3,  $R_1$  est un support solide,  $R_2$  représente l'atome d'hydrogène ou le groupe  $(CH_2)_2-R_3$ ,  $R_3$  étant un groupement fonctionnel choisi dans le groupe constitué par  $COOH, CONH_2, CH_2OH, CN$  ou  $COOR_4$ ,  $R_4$  représentant un groupe alkyle ou benzyle, ou  $R_2$  représente le groupe  $-(CH_2)-R_5$ ,  $R_5$  représentant  $COOH$  ou  $PO_3R_6$ ,  $R_6$  représentant un groupe alkyle ou l'hydrogène.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, dans lequel le support solide est un polymère organique réticulé ou non.

23. Procédé selon la revendication 22, dans lequel le support solide est un reste d'un polymère organique réticulé ou non à terminaison halogénure d'alkyle, de préférence à terminaison chlorure d'alkyle.

24. Procédé selon la revendication 23, dans lequel le support solide est un reste d'un polystyrène chloro-méthylé.

25. Procédé selon la revendication 24, dans lequel la granulométrie dudit polystyrène chloro-méthylé est comprise entre 20 et 400 mesh et, de préférence, entre 20 et 70 mesh.

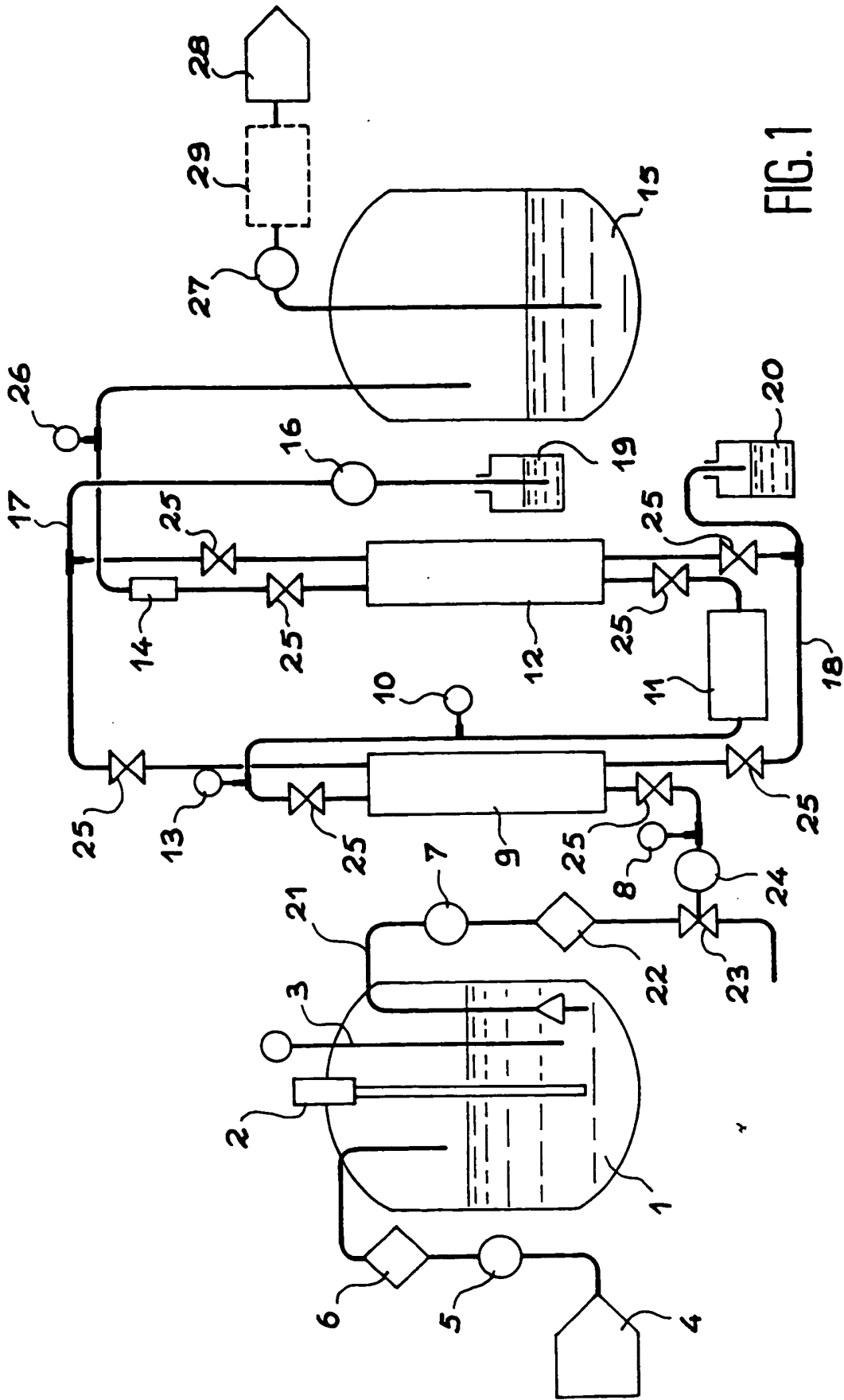


FIG. 1

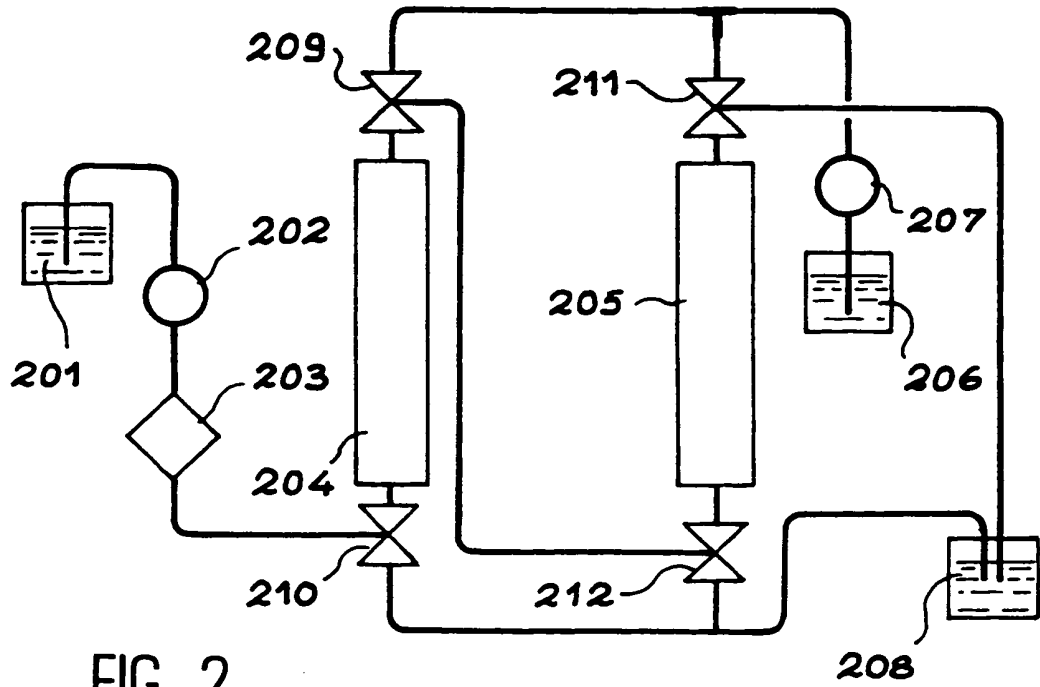


FIG. 2

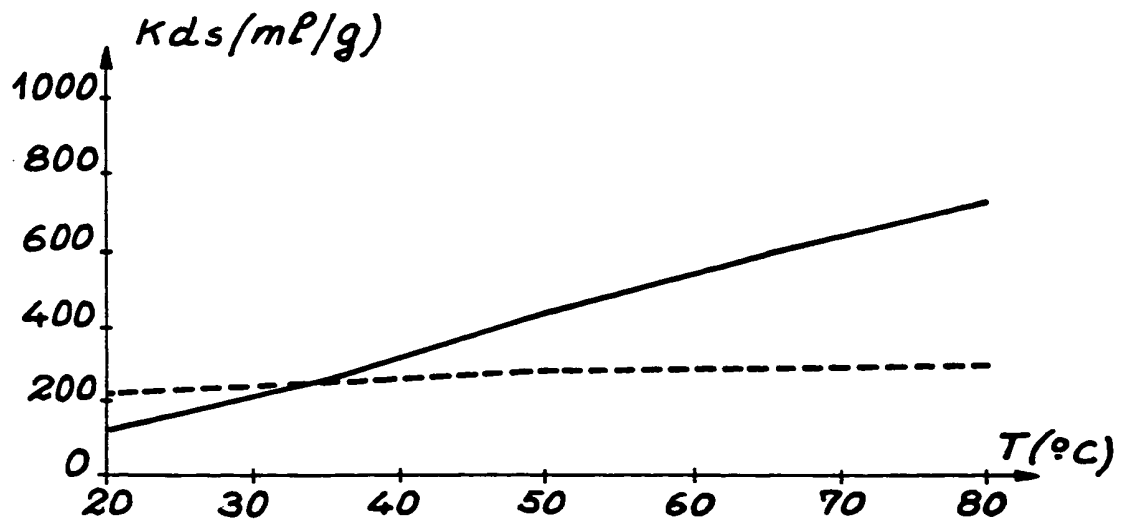
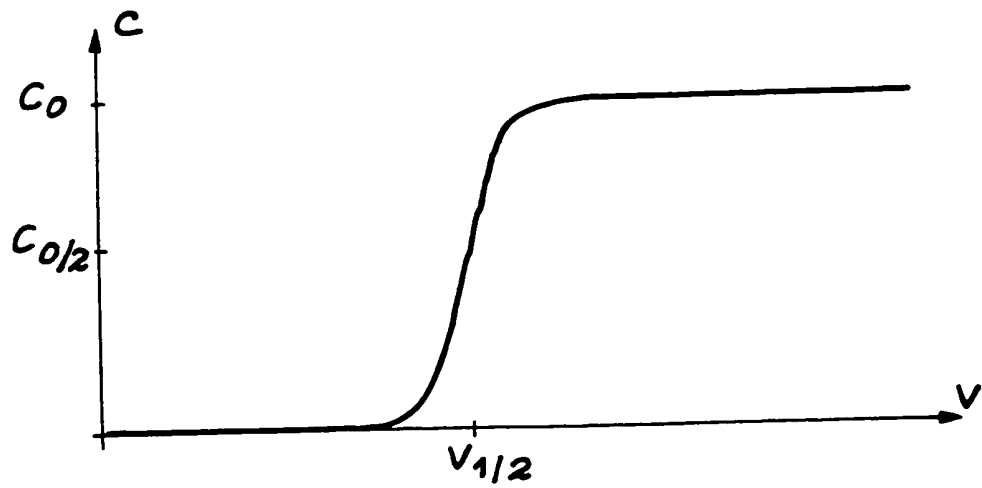
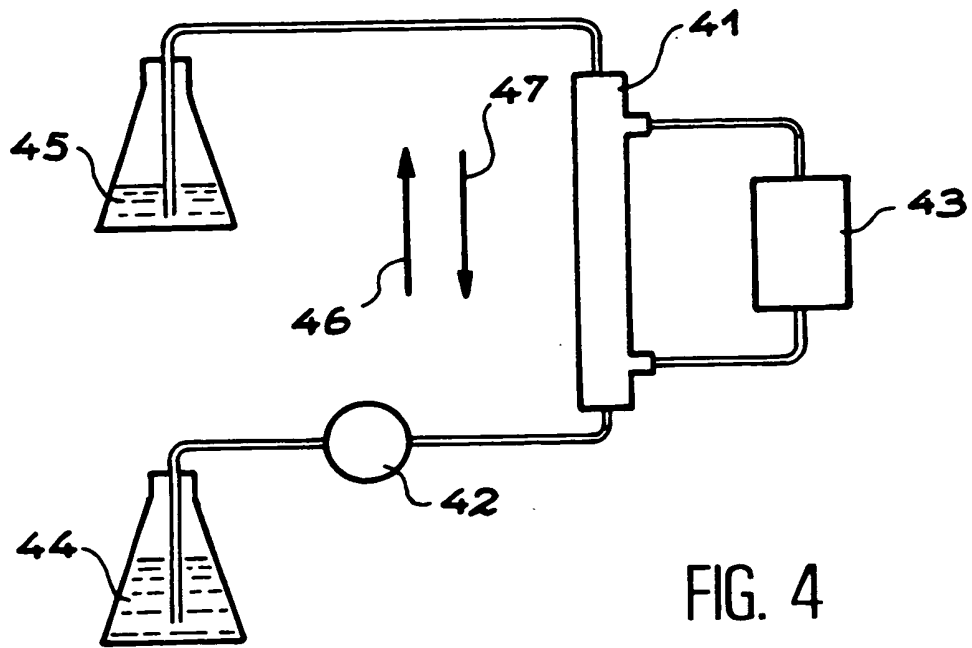


FIG. 3



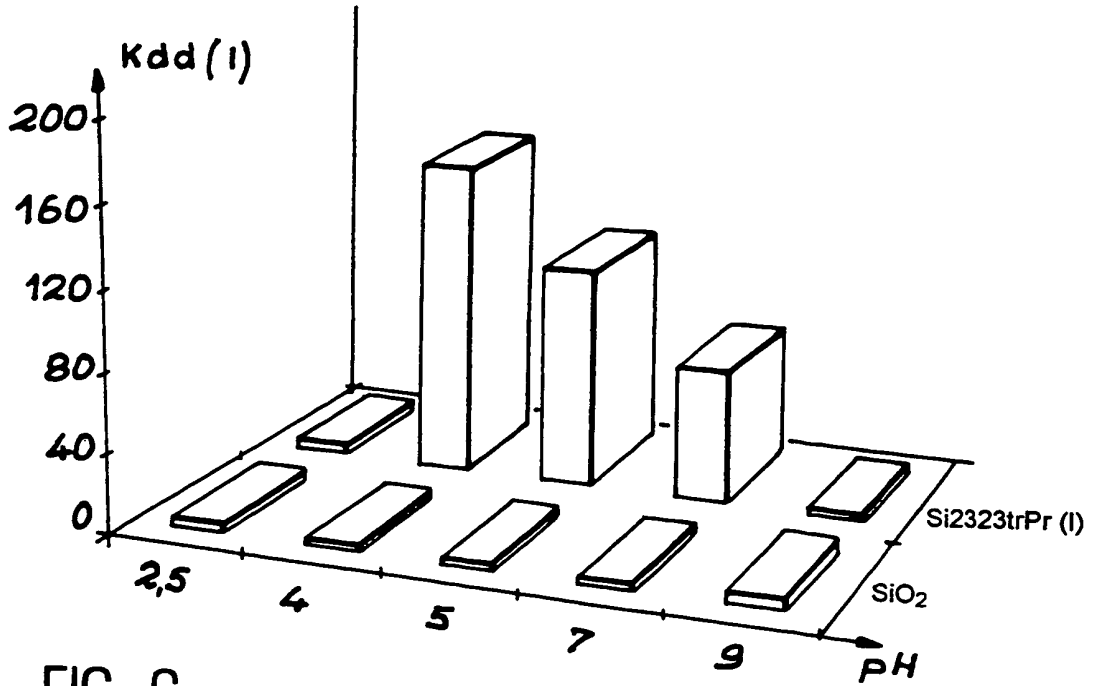


FIG. 6

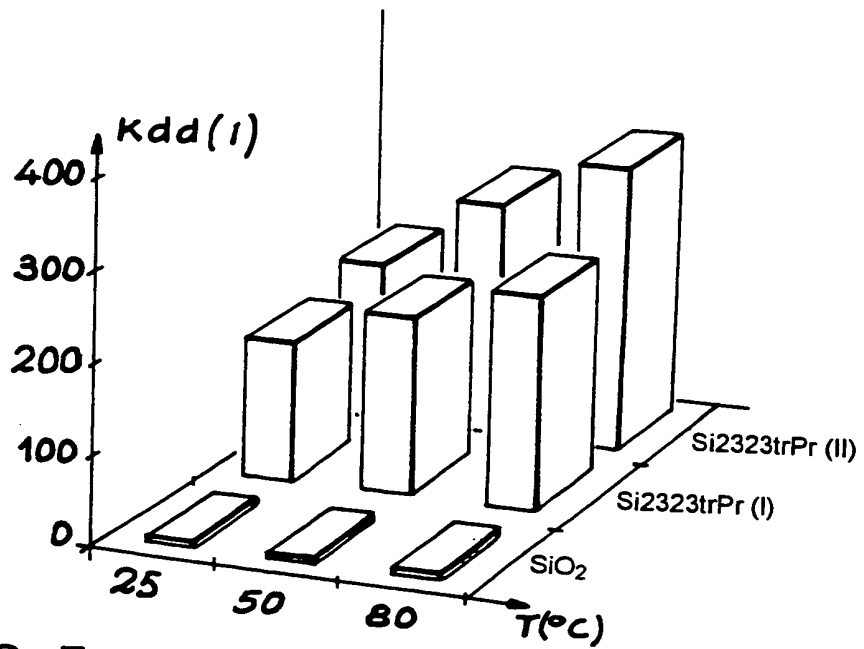


FIG. 7

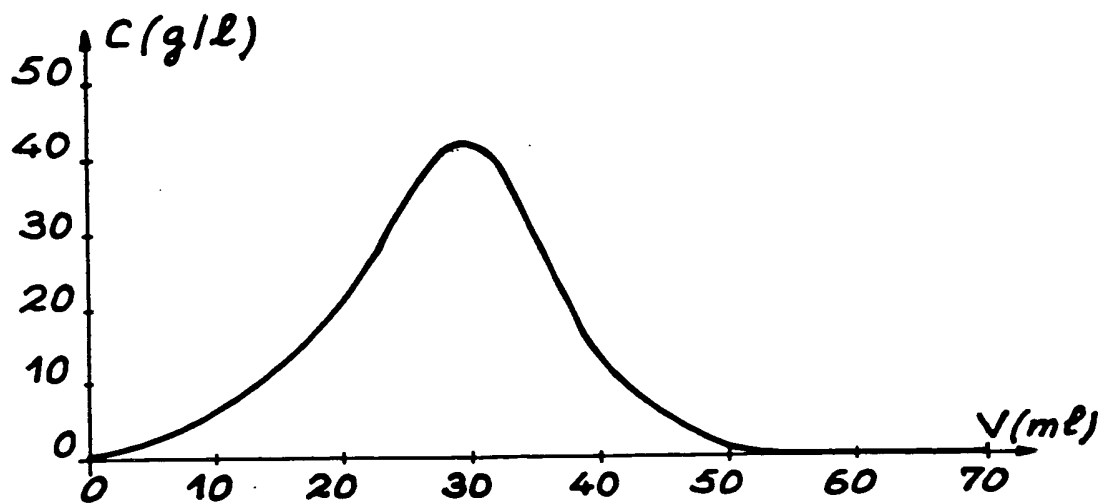


FIG. 8

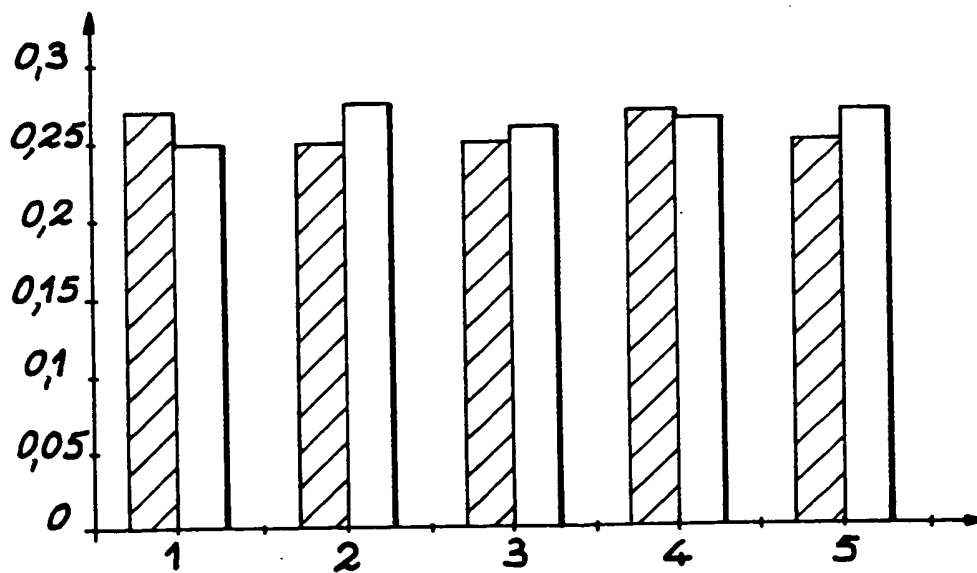


FIG. 9

